E 1446

REFERÁLVA

R

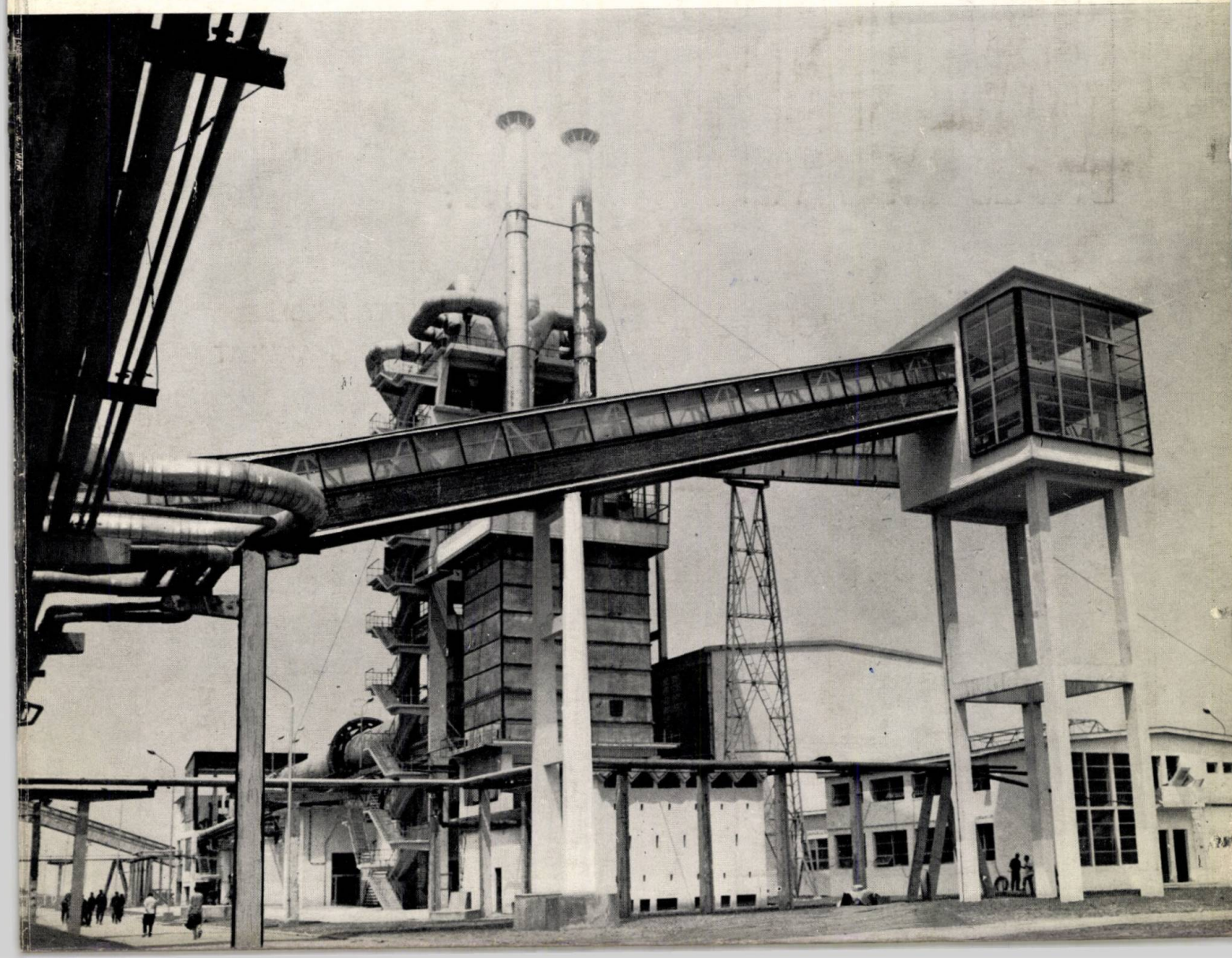
REVISTA DE CHIMIE

1

IANUARIE 1966, vol. 17, p. 1–66

★

BUCUREȘTI – ROMÂNIA



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC NĂVODARI

produce:

PENTRU AGRICULTURĂ:

SUPERFOSFAT PULBERE
SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE:

ACID SULFURIC
ACID SULFURIC CHIMIC
FLUOSILICAT DE SODIU
FLUORURĂ DE SODIU
ACID FLUOSILICIC 20%
UTILAJ CHIMIC

E 1446 „Revista de Chimie"

Index alfabetic pe autori şi probleme pe anul 1966

A

Albrecht B. 9, 523
Ambru P. I. 6, 375 (brevet)
Anastasiu St. 10, 607; 12, 764
Andonian M. 8, 465
Andreescu V. 11, 703
Anghel N. 8, 460
Anghelescu A. 10, 607
Apostolache S. 11, 676
Arsenescu N. 3, 172; 8, 501, 12, 763
Apreotesei V. 9, 537
Aurelian M. 6, 357

B

Badea L. 8, 486
Badiu Iulia 9, 527
Baiulescu Gh. 2, 103
Balaieş Elena 7, 935; 10, 622
Balica G. 5, 310; 5, 311; 7, 435; 9, 565
Baltă Eugenia 5, 271
Banciu S. A. 2, 94; 6, 362
Barbu S. 4, 236
Bădilescu I. 11, 705
Bărbat A. 12, 744
Bărbulescu N. 4, 202
Beral H. 1, 50; 6, 372; 1, 46
Bercovici Rodica 1, 9
Berşadschi D. 2, 101; 3, 176; 4, 236; 5, 309; 9, 566
Biazi Felicia 10, 643
Biro M. 9, 519
Blidaru P. 9, 562
Bocancea Gh. 4, 224
Bota T. 5, 284
Botez G. 2, 98
Braun M. 2, 108
Brenman A. 6, 337
Brodman Felicia 2, 74
Bruja N. Z. 6, 359; 11, 692
Bulăceanu R. 2, 81
Burnea I. 3, 174

C

Cacoveanu A. 2, 106
Calmanovici B. 3, 170; 6, 374; 8, 502
Căldăraru H. 10, 639
Căţoiu Elena 4, 193
Ceauşescu D. 2, 106; 5, 311; 11, 694
Chiriac C. 4, 230
Ciolan I. 2, 72; 8, 482
Ciot N. 3, 177
Ciubucă G. 2, 105
Ciupercescu V. 3, 175
Cocoşco R. 12, 751
Cocu Fl. 12, 740
Comşulea D. 8, 494
Constantinescu M. 3, 149; 9, 542
Constantinescu T. 8, 490
Cormoş A. 8, 503
Cornea A. 11, 672
Cornea L. 9, 568 (brevet)
Cornea Virginia 5, 271
Cornilescu A. 8, 482
Cosmin A. 3, 174
Costov I. 6, 375 (brevet)
Coşoveanu G. 3, 177; 4, 234
Creangă L. 6, 331
Creţu G. 8, 482
Crişan A. I. 7, 430; 9, 557
Cristian Gh. 12, 730
Cruceanu I. 3, 175
Cucîureanu E. 1, 46; 6, 372
Curea Elena 7, 434

D

Delinschi Gh. 2, 100
Deneş A. 7, 437
Dinu N. 3, 136
Dobrescu L. 4, 232
Dobrescu Valeria 4, 232
Dogaru M. St. 1, 48; 7, 437
Drăgan Gh. 7, 442 (brevet)
Druţă I. 4, 240 (brevet)
Duinea N. D. 1, 13
Duldner I. 9, 519; 10, 611
Dumbravă D. 8, 477
Dumitrescu Z. 6, 375 (brevet); 10, 607
Dutkai E. 9, 519; 9, 532

E

Eisenfeld J. 4, 230
Enache Ştefania 8, 490
Esayan L. 12, 734
Esayan Maria 5, 263

F

Făgărăşanu C. 6, 327
Feyns V. 1, 49
Filotti Tr. 1, 32
Foceşa V. 4, 237
Frimescu M. 4, 207
Frumosu Galina 7, 395; 10, 622
Frunză Gh. 3, 131

G

Gament..i Vera 8, 490
Gamentzi Vera 6, 373
Gavrilă E. 2, 108
German A. I. 3, 177
Gîrlaşu M. St. 2, 92
Goidea D. 6, 327; 8, 460; 9, 519
Goldstein J. 8, 468
Gothard Fr. 1, 32
Grecu I. 4, 236; 7, 434
Greff C. 4, 202
Grigorescu I. 6, 368
Grigoriu H. 1, 35; 5, 293; 7, 414
Gros I. 2, 78
Grozea C. 1, 32
Gruder Galia, 1, 691; 4, 197

H

Haiduc I. 4, 240 (brevet)
Herşcovici J. 5, 284; 7, 406
Hilsenrath M. 5, 271; 6, 375 (brevet); 7, 442 (brevet)
Hodor I. 1, 28; 3, 155
Horescu I. 2, 110
Huch Cireşica 6, 337

I

Ianculescu C. 8, 470
Ignat V. 1, 50
Iliescu T. 3, 173
Ionescu Gh. 3, 167; 7, 419
Ionescu L. 1, 47
Ionescu T. 12, 766
Ionescu-Solomon Irina 3, 178; 8, 490
Ionescu E. 5, 263
Ionescu C. 3, 173
Ionescu Fl. 1, 45
Ionescu S. P. 3, 175
Iordănescu R. 10, 607
Ivanciu O. 8, 503
Ivanov A. 10, 657
Ivănescu Ileana 9, 523
Ivănescu M. 1, 38; 4, 237

J

Jelescu E. 1, 9; 9, 523; 12, 764
Johan Francisca 7, 425; 10, 643
Joloncowski A. 11, 672

K

Kast W. 6, 347
Kirschner S. 10, 588
Klong M. 1, 13
Knall H. 2, 78
Koncz Elena 5, 290
Kraft V. 5, 293
Kysela A. 2, 109

L

Lacatos Agnes 9, 557
Lambrino V. I. 6, 371; 9, 562
László T. 6, 355; 7, 432
Laudoniu D. 12, 758
Lelescu Gh. 5, 293
Leonte C. 4, 240 (brevet)
Leoveanu O. 2, 112
Lipcovski L. 7, 435
Lipman D. 8, 482
Liteanu C. 4, 240 (brevet)

M

Madgearu M. 1, 46; 6, 372
Magnell K. 10, 588
Maior O. 2, 104; 3, 172; 8, 501
Man Marinela 3, 144; 5, 263
Mangu M. 3, 174
Marcus D. 7, 436
Marginä M. 7, 435
Marinescu V. 6, 368
Marşeu M. 12, 764
Mathis F. 11, 661
Mathis Noël R. 11, 661
Maurer E. 9, 523; 11, 765
Mavromati V. 8, 477
Măricuţă N. 12, 751
Mătasă C. 5, 281; 9, 567 (brevet)
Medrea F. 4, 229
Meroiu E. 7, 406
Mironeanu Th. 4, 230
Molău G. 5, 271; 6, 375 (brevet); 7, 442 (brevet)
Moldovan I. 1, 20; 2, 69; 4, 197; 5, 263; 11
Moldoveanu S. 2, 103
Moraru L. 5, 312
Moscovici A. 12, 751
Mourques L. 10, 583
Munteanu Maria 3, 159
Murea L. 1, 46; 6, 372
Murgu Gh. 10, 636
Murgu N. 10, 636

N

Narti D. 11, 703
Neciu St. 6, 357
Nemeth E. 6, 327
Netejoru Constanţa 8, 477
Neuhaus F. 7, 434
Nicolau Gabriela 3, 136
Niculescu E. 5, 280
Niculescu G. 2, 74
Niculescu I. V. 10, 601
Niederkorn I. 8, 470; 12, 758
Niţelea I. 4, 240 (brevet)

O

Octavian R. 10, 639
Olaru F. 8, 477
Olteanu Maria 1, 20
Onaca Ioana 10, 643
Orosz I. 2, 105

P

Paltin Edith 1, 18; 9, 527
Pal M. 12, 765
Panaitescu Maria 1, 18
Panaitescu Th. 6, 375 (brevet)
Panetier Guy 10, 592
Pascal Paula 9, 560
Pavel A. 3, 176; 9, 548
Pavel S. 10, 607
Pavlon I. 2, 67
Pavlovschi Maria 8, 496
Pearson K. 10, 588
Peculea M. 1, 28
Petraşcu S. 11, 687
Petrescu N. 4, 237
Petroianu S. 2, 108
Petruc F. 1, 32
Peyron F. 10, 583
Pihuleac I. 11, 697
Pilea V. 2, 112
Popa Gr. 2, 103
Popa O. 2, 78
Popescu A. 10, 602
Popescu D. 2, 108; 3, 178; 6, 373
Popescu Gh. 2, 100; 12, 766
Popescu N. 12, 758
Popescu R. 5, 304
Popovici N. 1,3—7
Potop P. 6, 331
Preda N. 8, 482
Predescu Ludmila 5, 271
Proinov I. 3, 173

R

Ramontian E. 5, 312
Robu Viorel 9, 568 (brevet); 10, 627
Rodeanu T. I. 7, 400
Rusan M. 7, 442 (brevet)
Russu, C. 3, 175
Russu R. 1, 32

S

Saharavoci Frieda 9, 560
Samoil I. 9, 537; 10, 615
Sauciuc A. 1, 47
Savencu V. 6, 341
Savu M. 5, 310; 5, 311; 9, 565
Sămpăleanu L. 1, 28
Săndulescu D. 4, 207
Săvulescu A. 2, 74
Scheuerman F. 12, 748
Schwartz I. 3, 173
Segărceanu T. 4, 193; 7, 395; 10, 622; 11, 672
Simionescu T. 8, 465
Sireteanu D. 5, 284; 7, 406
Smorjevshi M. 7, 406
Solomon-Ionescu Irina 3, 178; 8, 490
Sorescu E. 2, 108
Spiliadis A. 5, 271; 6, 375 (brevet); 7, 442 (brevet)
Stănescu Ligia 5, 307
Stoica Rodica 1, 9; 9, 523; 12, 764
Szabo A. 10, 602
Szabo P. 8, 482
Szentmihaly 12, 765

Ş

Şerban S. 8, 406; 9, 519
Ştefănescu A. 5, 307; 12, 764
Ştefan V. 2, 108; 3, 176; 4, 236; 5, 309; 9, 566

T

Taloescu St. 7, 430
Temmer I. 4, 434
Teodoru Elena 9, 527
Teodorescu Emilia 5, 271
Teodorescu C. 6, 331
Teodorescu Lydia 2, 74
Teodorescu R. 8, 470
Tobă Gh. 1, 38; 2, 100; 4, 237; 6, 368
Toma M. 7, 442 (brevet)
Tomi P. 5, 304
Tomov A. 9, 562
Trambouze Y. 10, 583
Trestianu S. 2, 81
Triandaf Angela 8, 477
Tudose R. Z. 4, 212; 11, 679; 12, 730
Turuta A. 12, 765

U

Ungureanu C. 8, 494
Unterman W. H. 4, 230

V

Vaeni M. 2, 108; 3, 178; 6, 373
Vasilescu J. 3, 173; 7, 411
Vasiliev R. 3, 174
Văsaru Gh. 4, 219
Velea I. 3, 183 (brevet)
Vîlceanu M. 6, 341
Vîtca Voichiţa 7, 425
Vlad L. 5, 311; 11, 694

W

Weinberg M. 11, 669
Wexler T. 12, 748
Wohl A. 10, 639
Wolf R. 11, 661

Z

Zaharescu L. 8, 482
Zaharia Monica 7, 425; 10, 643
Zaharia N. 2, 112
Zapan M. 11, 703
Zudor A. 2, 105
Zugrăvescu I. 4, 240 (brevet)
Zugrăvescu P. Gh. 11, 704

EDITORIALE

— Îmbunătăţirea organizării şi îndrumării activităţii de cercetare ştiinţifică 1, 1/2
— Un vast program al construcţiei socialiste în patria noastră. Planul cincinal 1966—1970 7,391/4
— Pe calea marilor înfăptuiri ale cincinalului 8,455
— A III-a Conferinţă republicană de chimie 8,458/9
— Industria chimică în anul 1966 1,8

INDEX ALFABETIC DE NOŢIUNI ŞI OBIECTE TRATATE ÎN REVISTĂ

A

Absorbţie (transfer de substanţe la) 6, 347
Acetaldehidă (aminare catalitică) 9, 519
Acetat mercuric (reactiv) 6, 359
Acetonă (cromatografie amestec) 5, 309
Acetonă (aminare catalitică) 9, 519
Acid alilmetilpropilbarbituric (dozare) 6, 373
Acid clorendic 1, 18
Acid clorhidric (determinare nefelometrică) 1, 45
Acid fosforic purificat 9, 537
Acid hexaclorotitanic 2, 71; 2, 95
Acid monocloracetic (cromatografia amestecului) 5, 309
Acid oleic (amidă din) 10, 643
Acid tereftalic (determinări de impurităţi în) 6, 374
Acid terftalic (economice) 4, 256
Acizi carboxilici (la leşieri cenuşi de pirită) 1, 20
Acizi graşi (de la oxidarea parafinelor lichide) 1, 13
Acizi graşi (hidrogenare) 11, 665
Acizi graşi (ciclizaţi) 7, 434
Acizi organofosforici (extracţie metale rare) 11, 672
Acrilonitril (sinteza) 3, 131
Adenină (Leuco-4) 3, 178
Adjuvanţi (la lubrifiere) 2, 112
Agenţi de suprafaţă (neionici-anionici) 1, 9
Agenţi de suprafaţă (sinergism) 12, 764
Agenţi activi de suprafaţă (documentare) 1, 62; 2, 122; 4, 253; 6, 384; 7, 449; 8, 512; 9, 575; 10, 655
Agitatoare (criterii de alegere) 3, 159
Agrochimie (simpozion internaţional) 10, 621
Albastru de bromfenol (indicator mixt) 5, 311
Alchilare (fenoli substituiţi) 7, 425
Alchilare (pigmenţi azoici, brevet) 7, 442
Alcool alilic (glicerină din) 6, 337
Alcool butilic polietoxilat (pentru mercerizare) 9, 523
Alcooli graşi C_{10}—C_{20} (din acizi graşi sînt) 11, 665
Alcool izopropilic (deshidratare) 10, 583
Alcool lauric oxietilat A.L.E.T. 1, 9
Alcool metilic (oxidare în aldehidă formică) 10, 602
Aldehide aromatice (reacţii) 4, 202
Aldehidă formică (oxidare metanol) 10, 602
Aldehide heterociclice (reacţii) 4, 202
A.L.E.T. (alcool lauric oxietilat) 1, 9
Algoritm de calcul (investiţii) 7, 416
Alilsulfonat de sodiu (obţinere) 7, 406
Aluminat (galiu în leşie de) 2, 105
Alumosilicaţi (pentru decontaminări radioactive) 6, 371
Amestecuri detergente (cu gluconat) 10, 607
Amida (din uree şi acid oleic) 10, 643
Aminarea catalitică 9, 519
Amine alifatice inferioare (obţinere) 9, 519
Aminoguanidină (bicarbonat de, brevet) 6, 375
6-aminopurina (dozare) 3, 178
Amoniac (azot lichid la) 6, 341
Amoniac purificarea gazelor de CO 9, 542
Amonoliza izobutenei (la metacrilonitril) 8, 460
Amperometrie (dozare medicamente) 6, 372
Anestezina (dozare) 2, 108
Anhidrida clorendică 1, 19
Anhidrida cronică (dozare) 5, 311
Anhidrida ftalică (economic) 6, 362
Antispumante (brevet) 9, 567
Apă cazane (dozare fosfaţi) 3, 177
Aparate spectrale moderne 4, 207
Ape amoniacale (absorbţia SO_2 în) 6, 334
Ape fenolice (epurări) 4, 229
Ape reziduale (epurări recuperative) 10, 627
Ape reziduale (documentare) 2, 122; 9, 573
Arfotip (Combinatul chimic Tîrnăveni) 2, 114
N-aril-*p*-clorbenzen-sulfamide 11, 705
Ariltiazationiu (săruri de) 8, 501
Ariltiazoniu (săruri de) 3, 172
ATM (instruirea personalului) 2, 92
Azoici (alchilarea pigmenţilor) 7, 442
Azot lichid (spălare cu) 6, 341

B

Bauxită (galiu în) 2, 105
Benzilpenicilina sodică (obţinere) 4, 230
Benzocaina 2, 108
3, 4-benzpiren (determinare gaz-cromatografică) 5, 307
Beriliu (hidraţii sulfatului de) 10, 592
Bicarbonat de aminoguanidină (brevet) 6, 375
Biofloc 5, 291
Biosinteza streptomicinei (brevet) 7, 442
Bioxid de sulf (valorificare gaze reziduale) 6, 331
Bioxid de titan (pigment) 2, 69; 2, 94
Bioxid de titan (economice) 2, 94
Bisfenol A (obţinere) 8, 465
B. L. (litargă tip . . .) 2, 67
Bor (determinare spetrochimică) 10, 639
B. P. (3, 4-benzpiren) 5, 307
Brevete 3, 183; 4, 240; 7, 442
Bromdietilacetilcarbamida (dozare) 6, 373
Bulgaria (dezvoltarea industriei chimice în) 10, 657
Butene (alchilare fenoli substituiţi cu) 7, 425
Butirilpiperazindifosfat(dozare) 6, 372

C

Cadmiu (dozare în indiu) 6, 357
Canari (litargă tip . . .) 2, 67
Caolin (analiză complexometrică) 9, 557
Carbonat (dozare din substanţe organice) 9, 560
Carbonaţi de etilenă (cristalizare) 8, 482
Carbonaţi poliesterici (cromatografie) 9, 566
Carbosin — Copşa Mică (ştiri) 6, 386
Cărţi noi (recenzii) 1, 65; 2, 129; 3, 192; 4, 261; 5, 326; 6, 388/9; 7, 453; 8 517; 9, 560; 10, 659; 11, 717; 12, 780
Cataliză (documentare) 1, 55; 2, 117; 3, 185; 4, 245; 5, 316; 6, 379; 7, 44; 8, 507; 10, 649; 11, 708
Catalizator MoO_3—Fe_2O_3 10, 603
Catalizatori solizi (colocviu) 3, 181
Catalizatori uzaţi (recuperare Pt din) 7, 436
Cationit Vionit CS2 2, 79
Celulă conductometrică (cu difuziune) 3, 167
Cementare indiu/Al 7, 395
Cercetare uzinală (la Combinatul chimic Tîrnăveni) 7, 441
Chimie analitică (documentare) 2, 124; 3, 188; 4, 254; 5, 323; 6, 385; 7, 450; 8, 513; 9, 576; 10, 656; 11, 714, 12, 777
Chimie anorganică (documentare) 1, 56; 2, 118; 3, 186; 4, 246; 5, 317; 6, 379; 7, 445; 8, 508; 9, 572; 10, 650; 11, 710; 12, 771
Chimie biologică (documentare) 2, 124
Chimie fizică (documentare) 1, 54; 2, 116; 3, 184; 4, 243; 5, 316; 6, 378; 7, 444; 8, 506; 9, 571; 10, 648; 11, 708; 12, 769
Chimie macromoleculară (documentare) 1, 60; 2, 121; 4, 250; 5, 321; 6, 382; 7, 448; 8, 513; 9, 574; 10, 645; 11, 713; 12, 776
Chimie organică (documentare) 1, 58; 2, 119; 3, 188; 4, 248; 5, 319; 6, 381; 7, 447; 9, 573; 10, 652; 11, 711; 12, 773
Chimizarea agriculturii (simpozion) 2, 113
Cianamida de calciu (soluţie) 2, 98
Cianamida de plumb (pigment) 2, 98
Ciclohexanona (determinare în aer) 4, 235
Cignolin (analiză) 8, 490
Cinetică (documentare) 1, 55; 2, 117; 3, 185; 4, 245; 5, 317; 6, 379; 7, 444; 8, 506; 10, 650; 11, 709; 12, 769
Clorfenoli (analiza) 3, 177
Clorura de alil (intermed sinteză) 7, 408
Clorura de aluminiu (noxe în inst.) 1, 38
Clorura de cianuril 5, 282
Clorura de 6 clor 1,3,2-benztiazatoniu 8, 501
Clorura de izoamil (obţinere cromatografică) 9, 566
Clorura de vinil (toxicologie) 8, 499
Cocsochimice (produse la fabricarea negrului de fum) 8, 497
Coloană cu spirală (extracţie lichid-lichid) 12, 730
Coloane de cristalizare continuă 2, 72
Coloranţi (sinteză radiochimică) 7, 411
Coloranţi (documentare) 1, 61; 2, 121; 4, 251; 8, 512; 10, 654
Colorom-Codlea (ştiri) 10, 642
Combinatul chimic-Borzeşti (ştiri) 2, 114; 4, 242; 5, 314; 8, 515; 9, 570; 10, 642
Combinatul chimic-Craiova (ştiri) 2, 114
Combinatul chimic-Craiova (foto) 3, 6; 5, 290; 6 (copertă) 8, 481
Combinatul chimic-Făgăraş (ştiri) 9, 570
Combinatul chimic-Făgăraş (foto) 1, 12; 3 (copertă)
Combinatul chimic-Tîrnăveni (ştiri) 2, 114; 3, 183; 7, 441; 9, 570
Combinatul chimic-Victoria (foto) 2, 91; 2, 111; 4 (copertă); 11 (copertă)
Combinatul chimico-metalurgic Copşa-Mică (foto) 2, 93
Combinatul chimico-metalurgic Gheorghe Gheorghiu-Dej — Baia Mare (ştiri) 2, 67; 3, 183; 4, 242; 5, 314; 7, 441
Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej (foto) 1, 27; 2, 105
Combinatul de îngrăşăminte cu azot « Azochim » Piatra-Neamţ (foto) 8 (copertă); 10, 587
Combinatul de îngrăşăminte chimice — Turnu-Măgurele (foto) 1, 3;
Complexul petrochimic — Brazi (foto) 4, 236
Complexul petrochimic — Ploieşti (foto) 2 (copertă); 3, 183; 8, 493
Complexometrie (analiză minereuri Mn) 7, 430
Complexometrie (analiză caolin) 9, 557
Complexometrie (oxizi Cd, Mg, Mn) 8, 503
Complexon III 7, 435
Condensare (transfer de substanţă la) 6, 347
Conductivitate termică (analiză prin) 3, 167
Conductometrie (determinare concentraţie electroliţi) 7, 432
Coroziune (combatere în instalaţii chimice) 3, 180
Coroziune (documentare) 1, 62; 2, 122; 4, 252; 5, 322; 6, 383; 9, 575; 10, 655; 12, 771
Cristalizare continuă (coloane de) 2, 72
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid 5, 309; 7, 419; 9, 566
Cromatografie pe hîrtie (acid oleic, uree) 10, 643
Cromatografie pe strat subţire (alchilare) 7, 425
Cromatogramă de eluţie 6, 374
Cromaţi (dozare) 5, 310
Cronică (dozare anhidridă) 5, 311
Cronică 1, 51; 2, 113; 3, 180; 4, 241; 5, 313; 6, 376; 7, 441; 8, 504; 9, 568; 10, 621; 11, 706, 12, 767
Cupferona (reacţie cu S_2Cl_2) 8, 501
Cuplaj spin-spin 2, 89
Cuproacetilenici (compuşi) 3, 133
Cupru (dozare în indiu) 6, 357
Curgeri oscilatorii 4, 212
Cyclator 5, 292

D

DBA (1, 2, 5, 6-dibenzantracen) 5, 307
Decontaminări de substanţe radioactive 6, 371; 11, 697
Defenolare (ape fenolice) 4, 229
Denocivizare (de mercur) 4, 237
Derivaţi clorofluoruraţi ai metanului 10, 611
Deshidratare alcool izopropilic 10, 583
Desulfurare gaze naturale 3, 149
Dezvoltarea industriei chimice bulgare 10, 657
Detergenţi (cu gluconat de Na) 10, 607
DHF (dihidrazinoftalazina) 7, 434
Dialchilclorendat 1, 19
N, *N*-dialchil-*p*-clorbenzen-sulfonamide 11, 705
Diazotarea 6 metoxi-2-aminobenztiazolului 5, 271
1,2,5, 6-dibenzantracen (determinare gaz-cromatografică) 5, 307
Dicarbamat 2-metil-2-*n*-propil-1,3-propandiol 4, 240
Diciandietilsulfură 9, 528
Dietilditiocarbamat de sodiu (determinare) 11, 690
Difenilcarbazonă (în indicator mixt) 5, 311
1.8. dihidroxi-9-antranol 8, 490
Dimetilamina (obţinere) 9, 521
N,*N*'-dimetilformamida (efect Pfeiffer la) 10, 590
O,O-dimetil-*S*-carbetoximetil-ditiofosfat 8, 502
Dimetiltereftalat (economic) 4, 256
Dioctilclorendat 1, 19
Diodon, diotrast (dozare) 2, 108
Dipoli magnetici nucleari 2, 87
Dispersia rotaţiei optice (efect Pfeiffer) 10, 588
Ditiocarbamaţi (microdeterminare) 11, 687
Diverse (documentare) 2, 126; 4, 355; 6, 385
Divinilbenzen (copolimer cu stiren) 2, 78
Documentare 1, 54—62; 2, 115—126; 3, 184—189; 4, 242—255; 5, 315—323; 6, 377—388; 7, 443—451; 8, 505—514; 9, 570—577; 10, 648—656; 11, 707—714, 12, 769
Dodecilbenzen-sulfonat de sodiu 1, 9
Dolomit (absorbţie SO_2 în lapte de) 6, 332
Dosulfin (dozare sulfamide) 3, 174
Dozatoare (pentru materiale granulare şi lichide) 4, 224
Dozatoare gravimetrice şi volumetrice pentru lichide 4, 228
Drumul critic (la planificarea şi urmărirea investiţiilor) 7, 414
DVB (divinilbenzen) copolimerizat cu stiren 2, 78

E

Efect Pfeiffer (ioni metalici) 10, 588
Efect sechestrant (al gluconatului de Na) 10, 608
Elastomeri (documentare) 2, 123; 4, 254; 5, 323; 6, 384; 10, 656; 11, 714; 12, 776
Electrocorindon (analiză spectrală) 8, 494
Electrochimie (documentare) 1, 57; 2, 119; 3, 247; 5, 318; 6, 380; 8, 509; 9, 572; 10, 651; 12, 771
Electroliţi (determinarea concentraţiei) 7, 432
Electroliza sării NaCl 7, 400
Epiclorhidrina (obţinere din alcool alilic) 6, 337
Epurări ape reziduale (sesiune) 3, 181
Epurări ape reziduale (fenolice) 4, 229
Etilamine (obţinere) 9, 520
Etilenă (purificare carbonat de) 8, 482
Etilendiamină (sinteză) 9, 532
1-etil-4-piperidona (reacţii cu) 4, 202
Export de produse chimice 10, 636
Extracţie lichid-lichid 12, 730
Extracţia metalelor (cu acizi carboxilici) 1, 20

F

Fadipec (al VIII-a congres) 9, 569
Fabrica de antibiotice — Iaşi (ştiri) 3, 180; 6, 386; 8, 515; 9, 570
Fabrica de antibiotice — Iaşi (foto) 6, 354
Fabrica de îngrăşăminte compuse Combinatul de îngrăşăminte chimice Turnu Măgurele 1, 3—7
Fabrica de oxigen de la Petrochim — Ploieşti 3, 183
Fabrica Transilvania — Oradea 6, 386
Fenilacetamide α-alchilate 12, 740
Fenilacetonitrili α-alchilaţi 12, 740
Fenilhidrazina (reacţie cu S_2Cl_2) 8, 501
β-fenilhidroxilamina (reacţie cu S_2Cl_2) 8, 501
Fenoli puri (brevet) 9, 568
Fenoli substituiţi (alchilare) 7, 425
Fibre sintetice şi materiale plastice (documentare) 2, 122; 4, 253; 5, 322; 7, 449; 8, 513; 9, 576; 10, 655; 11, 714, 12, 776
Flavon-7-oxiacetat de etil (dozare) 11, 692
Florom 11, 612
Flotaţie ionică (extracţie metale rare) 4, 232
Fluor (captare şi valorificare) 10, 615
Fluor (determinare în aer) 12, 766
Fluoropak-80 7, 420
Fluosilicat de potasiu 4, 193
Fluosilicat de sodiu 10, 618
Formilare (2-metilfenoxatiina) 2, 104
Fosfat monopotasic 3, 148
Fosfaţi alcalini (puri) 3, 144
Fosfaţi (dozare în apă cazane) 3, 177
Fosforamiddicloruri (brevet) 6, 375
Fotomultiplicatoare 4, 207
Ftalocianina de cupru (sulfoclorurare) 2, 74

G

Galiu (în bauxită şi aluminat) 2, 105
Gazcromatografică (analiză) 2, 108
Gaze de sinteză (purificare de CO) 9, 542
Gaze naturale (desulfurare) 3, 149
Getică-fabrică de coloranţi (ştiri) 10, 642
Gips (analiză) 2, 106
Glicerină (obţinere din alcool alilic) 6, 337
Glicerinclorhidrine (dehidroclorurare) 6, 339
Glicidol (hidroliza) 6, 338
Gluconat de sodiu (separare) 3, 170
Gluconat de sodiu (în detergenţi) 10, 607
Graful-reţea (drumul critic) 7, 414
Granulatorul taler 3, 137
Grupări X — H (influenţă moleculară) 11, 661

H

H.D. (minim de plumb tip...) 2, 67
Herz (compuşi) 3, 172
Hexaclorciclohexan (dozare titrimetrică) 6, 355
Hexaclorpentadiena (condensări cu) 1, 18
Hexahidrostibiat de zirconil 2, 103
Hidraţii sulfatului de beriliu (analiză) 10, 592
HLB (balanţa hidrofil-lipofil) 1, 9
2, 2 *bis* (4 hidroxifenil) propan 8, 465

I

Imbinare piese PVC (brevet) 9, 568
Impurităţi în gaze (determinare urme) 11, 704
Indiu (cementare pe Al) 7, 395
Indiu (dozare Cu, Pb, Cd, Zn în) 6, 357
Indiu (precipitare selectivă) 10, 622
Industrie anorganică (documentare) 2, 118; 3, 187; 4, 247; 5, 318; 9, 572; 10, 651; 11, 710, 12, 772
Industrie chimică bulgară (dezvoltare) 10, 657
Industrie organică (documentare) 1, 59; 2, 121; 4, 249; 5, 321; 6, 382; 7, 448; 8, 511; 9, 574; 10, 653; 11, 713, 12, 774
Informaţii economice 1,63; 2, 127; 3, 189; 4, 256; 5, 324; 6, 386; 7, 451; 8, 515; 9, 578; 10, 658; 11, 715
Infraroşu (absorbţia CO în) 2, 101
Inginerie chimică (al IV-lea congres) 6, 376
Inginerie chimică (maşini electronice în) 12, 734
Îngrăşăminte mixte (obţinere pe granulator taler) 3, 137
Îngrăşăminte (documentare) 2, 119; 3, 187; 4, 247; 5, 318; 7, 446; 8, 509; 10, 651
Insecticide organofosforice (protecţia muncii la) 7, 437; 9, 562
Industria personalului ATM 2, 92
Insulina cristalizată 12, 722
Investiţii (consfătuire în probleme de) 2, 113
Investiţii (urmărire prin drum critic) 7, 414
Iodopiracet (dozare) 2, 108
Ioduron (dozare) 2, 108
Izobutena (amonoliza) 8, 460
Izooctilfenol oxietilat (IOFET) 1, 9
Izopropilic (deshidratare alcool) 10, 583
Izopropilic (detectare eter în alcool) 3, 176

J

Jänecke (diagrama de cristalizare) 5, 264

K

Kel F (în cromatografie) 7, 420
Ketjen (alumosilice) 10, 584

L

Lacuri şi vopsele (documentare) 1, 62; 4, 252; 5, 322; 6, 383; 8, 512; 9, 575; 10, 655; 12, 776
Leuco-4 (analiză) 3, 178
Liganzi optic inactivi (efect Pfeiffer) 10, 588
Litargă 2, 67

M

Mangan (determinare în aliaje, brevet) 4, 240
Mangan (analiza complexometrică) 7, 430
Mngan (absorbţie SO_2 în suspensie de minereu de) 6, 334
Mangan (valorificare minereu de silicat de) 8, 477
Maşini de calcul electronice (în ingineria chimică) 12, 734
Materiale granulare şi lichide (dozatoare pentru) 4, 224
Materiale plastice (documentare) 2, 122; 4, 253; 5, 322; 7, 449; 8, 513; 9, 576; 10, 655; 11, 714; 12, 776
MEA (dozare CO_2 în soluţii de monoetanolamină) 9, 565
Medicamente (ştiri din întreprinderi de) 3, 183
Medicamente (documentare) 1, 61; 2, 121; 4, 251; 5, 321; 6, 383; 7, 449; 9, 575; 12, 775
Melam, melem, melon (analiză) 5, 280
Mercerizare (alcool butilic polietoxilat în) 9, 523
Mercur (microdozare în aer) 6, 368
Mercur (denocivizare echipament) 4, 237
Mercurimetrie 5, 311
Metacrilonitril (prin amonoliză) 8, 460
Metale alcaline (dozare rapidă în apă) 11, 694
Metale neferoase şi rare (documentare) 1, 58; 2, 119; 3, 187; 4, 247; 5, 319; 6, 380; 8, 509; 9, 573; 10, 651; 11, 710; 12, 772
Metale rare (extracţie prin flotaţie ionică) 4, 234
Metale rare (extracţie cu acizi organofosforici) 11, 672
Metan (derivaţi clorofluoruraţi ai) 10, 611
Metanol (aminare catalitică) 9, 519
Metilamine (obţinere) 9, 520
Metilarsinat de sodiu (analiză) 6, 359
Metilciclohexan (cromatografie amestec cu acetonă) 5, 309
2-metilfenoxatiina (formilare) 2, 104
6-metoxi-2-aminobenztiazol (diazotare) 5, 271
Miniu de plumb non setting 2, 67
MNT (mononitrotoluen, recuperare) 10, 635
Monoclorura de sulf (acţiune asupra nitroderivaţi) 12, 763
Monogliceride pure (obţinere) 3, 136
Monooleină (aducţiuree) 3, 137

N

Naftalină (oxidare) 6, 362
Nămol de turbă (schimb ionic) 11, 703
Negru de fum (substanţe cancerigene la fabricare) 5, 307

Negru de fum (analiza materii prime la fabricare) 8, 497
Nepresal (analiză) 7, 434
Nitroderivaţi (volatili, recuperare) 10, 635
Nitroderivaţi (acţiunea S_2Cl_2 asupra) 12, 763
Non setting (miniu de plumb) 2, 67
Noxe (la instalaţia $AlCl_3$) 1, 38
Nucleară (rezonanţa magnetică) 2, 85

O

Organofosforice (protecţia muncii la fabricarea insecticidelor) 7, 437; 9, 562
Oscilatorii (procedee în industria chimică) 4, 212; 11, 679
Oxidare parţială (hidrocarburi lichefiate) 6, 327
Oxid de carbon (determinare) 2, 100
Oxid de fier (din nămol) 12, 765
Oxid de mesitil (analiză amestec etanol) 2, 108
Oxiflavil (analiză) 11, 692
Oxizi de Mo şi Fe (activitatea catalitică) 10, 602
Oxizi de plumb 2, 67

P

Parafine lichide (oxidare) 1, 13
Peniciline (microdozare fotocolorimetrică) 2, 110
Penicilină G 4, 231
Peroxizi (determinare în stiren) 12, 765
Petrochimie (documentare) 4, 249; 5, 320; 7, 448; 8, 511; 9, 574; 10, 653; 11, 712, 12, 775
Pfeiffer (determinarea efectului) 10, 588
Pigment anticoroziv (cianamidă de Pb) 2, 98
Pigmenţi azoici (alchilare) 7, 442
Plastifianţi ignifugi 1, 18
Platină (recuperare din catalizatori) 7, 436
Plumb (fabrica de oxizi de) 2, 67
Plumb (dozare în indiu) 6, 357
Polarografie (dozare Cu, Pb, Cd, Zn) 6, 357
Policlorură de vinil (îmbinare piese) 9, 568
Policolor-Bucureşti 7, 442
Polimerizare clorura de vinil 2, 102
Procese şi aparate (documentare) 1, 54; 2, 115; 3, 184; 4, 242; 5, 315; 6, 377; 7, 443; 8, 505; 9, 570; 10, 648; 11, 707; 12, 769
Produse chimice (structură export) 10, 636
Produse fitofarmaceutice (documentare) 4, 254; 6, 384
Profundol (analiza) 6, 373
Protecţia muncii 1, 38—46; 2, 100—102; 3, 179; 4, 237—240; 5, 307—309; 6, 368—370; 7, 437—440; 8, 499—501; 9, 562—564; 10, 615—621; 11, 697
Protoclorura de sulf (reacţie cu fenilhidrazina) 8, 501
Protonometrie 6, 359
Pseudohalocarbene 2, 173

R

Radioactive (decontaminări cu alumosilicaţi) 6, 371
Radiochimica (sinteza coloranţilor) 7, 411
Radiochimie (documentare) 1, 58; 3, 188; 4, 248; 5, 319; 6, 381; 7, 447; 8, 509; 9, 573; 11, 711
Randolectil difosfat (dozare) 6, 372
Rezonanţă magnetică nucleară 2, 81
RMN (spectrometre de rezonanţă magnetică nucleară) 2, 85

S

Săpunuri metalice industriale 12, 748
Saturator (caracteristici (funcţionale) 1, 28
Schimb ionic (nămol de turbă) 11, 703
Schimbători de ioni (instalaţie) 2, 110
Schimbători de ioni (separare gluconat-glucoză) 3, 170
Schimbători de ioni (biosinteza streptomicinei) 7, 442
Scurte comunicări 1, 46—50; 2, 102—113; 3, 172/8; 4, 235/7; 5, 309/12; 6, 371/5; 7, 434/7; 8, 501/4; 9, 565/6; 11, 703/6 12, 763/7
Seleniu pur (obţinere) 8, 468
Silicat de mangan (valorificare) 8, 477
Silicat de zircon 4, 193
Siliciu (determinare în oţeluri) 2, 106
Siliciu (pur în bare) 8, 470
Sinergisme agenţii de suprafaţă 1, 9; 12, 764
Sinteza — Oradea (ştiri) 10, 642
Site moleculare tip A 1, 32
Spin-Spin (cuplaj) 2, 89
Stabilizatori (clorură de vinil) 3, 183
Steatit (analiza) 2, 109
Stiren (copolimer cu DVB) 2, 78
Stiren (determinare peroxizi în) 12, 765
Strat fluidizat (antrenare particule) 9, 548
Strat fluidizat (dimensiuni particule) 3, 176
Strat fluidizat (trasfer de substanţă) 8, 486
Streptomicină (biosinteză şi purificare, brevet) 7, 442
Substanţe fitofarmaceutice 2, 124; 7, 450; 8, 512; 9, 576; 10, 656
Substanţe pure şi semiconductoare (documentare) 1, 57; 2, 118; 3, 187; 4, 246; 5, 318; 6, 380; 7, 446; 8, 508; 10, 650; 11, 710; 12, 773
Sulfamerazina, sulfaproxilina (dozare) 3, 174
Sulfat de amoniu (obţinere din SO_2) 6, 334
Sulfoclorurare (ftalocianină de Cu) 2, 74
Sulfură de carbon (cromatografie amestec cu) 5, 309
Superfosfaţi (valorificarea F de la) 10, 615

Ş

Ştiri din întreprinderi 2, 114; 3, 182; 4, 242; 5, 314; 6, 386; 7, 441; 8, 515; 9, 570; 10, 642; 12, 757

T

Talc (analiza) 2, 109
Tarr (la fabricare negru de fum) 8, 498
Teflon 6 (în cromatografie) 7, 420
Telur (extragere prin cementare) 12, 751
Termomanometrie (aplicare) 10, 592
Tetraboraţi metalici (brevet) 3, 183
Tetraclorură de titan 2, 71; 2, 95; 4, 197
Tioamida acidului α-etilizonicotinic 4, 236
Tiocianat DHF 7, 434
4,4-tio-*bis*(6-*terţ*-butil-3-metilfenol) 11, 669
Tiodipropionic (esterii acidului) 9, 527
Tiosemicarbazidă (derivaţi în anal.) 3, 173
Toluen (economic) 4, 256
Toxicologie industrială (clorura de vinil) 8, 499
Transfer de substanţă (la vaporizare, condensare şi absobţie) 6, 347
Transfer de substanţă (în strat fluidizat) 8, 486
Tricloretilenă (dozare în amestec) 5, 309
Triclorsilan (la obţinere Si) 8, 471
Triclorsilan (analiză bor) 10, 639
Triclorsilan (obţinere în pat fluidizat) 12, 758
Trilon B 7, 435
Trioxan (obţinere şi purificare) 12, 744
Tripolifosfat de sodiu (fabricare) 9, 537
Turbă (schimb ionic la nămolul de) 11, 703

U

Umbrady (dozare) 2, 108
Unsapol (analiză) 7, 434
Uree (la prepararea amidei) 10, 643
Uree (obţinerea monogliceridelor pure cu) 3, 136
Uzina de alumină Oradea (ştiri) 7, 442
Uzina de alumină Oradea (foto) 1, (copertă) 2, 68; 3, 154; 8, 468
Uzina de aluminiu Slatina (ştiri) 7, 441; 10, 642
Uzina de aluminiu Slatina (foto) 1, 37; 5 (copertă) 7, 429
Uzina de anvelope Victoria (ştiri) 7, 441
Uzina de detergenţi « DERO »-Ploieşti (foto) 6, 361; 8, 493
Uzina de medicamente-Bucureşti (foto) 1, 44; 3, 183; 7, 424
Uzina de lacuri şi vopsele « Transilvania »-Oradea 6, 386
Uzina de negru de fum — Piteşti (ştiri) 3, 182
Uzina de produse sodice — Govora (ştiri) 2, 114; 6, 386
Uzina de produse sodice — Govora (foto) 6, 336; 9 (copertă)
Uzina de produse sodice — Ocna-Mureş 5, 314
Uzina de îngrăşăminte chimice — Valea Călugărească (ştiri) 5, 314; 9, 537-541
Uzina de superfosfat şi acid sulfuric Năvodari (ştiri) 8, 515 (foto) 6 (coperta 2)
Uzinele chimice Turda (foto) 1, 7

V

Vane de cauciuc (la transport hidromasă) 2, 105
Vaporizare (transfer de substanţe la) 6, 347
Vionit CS-2 (cationit) 2, 79
Vitamina B_4 (determinare) 3, 178
Vitamina PP (determinare) 3, 175

X

Xilenoli puri (brevet) 9, 568
o-xilen (oxidare) 6, 364
p-xilen (economic) 4, 256

Z

Zinc (dozare în indiu) 6, 357
Zirconil (hexahidrostibiat de) 2, 103

AUTORI RECENZAŢI LA « CĂRŢI NOI »

ALBERT F. 4, 261
AVRAM MARGARETA 10, 660
BÎHOVSCAIA M. S. 8, 517
BOSICĂ S. 9, 580
CALISTRU E. 11, 717
CISMĂRIŢĂ A. 3, 192
CIUCĂ P. 8, 517
CONSTANTINESCU A. 2, 129
CREANGĂ O. 3, 192
CRISTEA G. 8, 517
DUMITRU GH. 1, 65
DUMITRESCU ŞT. 9, 580
ENCULESCU M. 11, 717
FLORU L. 4, 261
GHERNET E.V. 8, 517
GIRELLI A. 1, 65
HOBLER T. 7, 454
IANU A. 4, 261
IONESCU I. 11, 717
JIROVEANU M. 7, 453
KALININA L. S. 5, 326
KASTERINA T. N. 5, 326
KELŢEV N. V. 10, 660
LITEANU C. 2, 129
LUPU AL. 9, 580
MANNING I. 3, 192
MĂRCULEŢIU V. 4, 261
MARINOIU V. 9, 580
MĂTASĂ C. 3, 192
MATEESCU GH. D. 10, 660
MELEGA C. 8, 517
MIHAI I. 11, 717
OLARU FL. 7, 453
OPREA FL. 7, 453, 11, 717
OPREA S. 7, 453
PEREGUD E. A. 8, 517
POPA RANG A. 6, 389
POPESCU ŞT. 7, 453
PURDELA D. 5, 326
RALEA R. 6, 389
RANG POPA A. 6, 389
RIŞAVI I. 1, 65
RÖDICKER H. 1, 65
SANIELEVICI H. 4, 261
SOARE S. 6, 388
SOKOLOV V. A. 10, 660
SOLOMON G. 11, 717
STERBACEK Z. 4, 261
TAUSK P. 4, 261
TEODORESCU C. 6, 388
TERTIŞCO M. 9, 580
TIMARU F. 8, 517
TOMA I. 2, 129
TOMESCU D. 1, 65
TONCA E. 3, 192
TOROCESNÎKOV N. S. 10, 660
VÎLCEANU R. 5, 326
*** Deutsches Arzbeibuch VII Ausgabe 2, 130
*** Metalurgia aluminiului (trad. din l. franceză). 10, 659

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

***	1—2	Îmbunătățirea organizării și îndrumării activității de cercetare științifică
N. POPOVICI	3—7	Fabrica de îngrășăminte compuse de la Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu Măgurele
***	8	Industria chimică în anul 1966
E. JELESCU, R. STOICA și R. BERCOVICI	9—12	Unele aspecte ale sinergismelor amestecurilor de agenți de suprafață neionici-anionici
M. KLANG și D. N. DUINEA	13—17	Contribuții la studiul oxidării parafinelor lichide
M. PANAITESCU și E. PALTIN	18—19	Produse de condensare a hexaclorciclopentadienei utilizate ca plastifianți ignifugi
M. OLTEANU și I. MOLDOVAN	20—27	Noi metode de prelucrare a soluțiilor obținute la lești erea cenușilor de pirită. Extracția metalelor din soluții cu săruri de sodiu ale acizilor carboxilici în dizolvanți nepolari
I. HODOR, M. PECULEA și L. SĂMPĂLEANU	28—31	Influența parametrilor de regim asupra caracteristicilor funcționale ale unui saturator
R. RUSSU, F. PETRUC, C. GROZEA, TR. FILOTTI și FR. GOTHARD	32—34	Influența unor parametri asupra procesului de sinteză a sitelor moleculare tip A
H. GRIGORIU	35—37	Pregătirea economică a viitorilor ingineri chimiști
PROTECȚIA MUNCII		
M. IVĂNESCU și GH. TOBĂ	38—44	Studiul condițiilor degajărilor nocive într-o instalație de fabricare a clorurii de aluminiu
FL. IONESCU	45—46	Determinarea nefelometrică în atmosfera industrială a acidului clorhidric
SCURTE COMUNICĂRI		
L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU și M. MADGEARU	46—47	Dozarea amperometrică a unor derivați barbiturici, folosind soluția de azotat de argint
A. SAUCIUC și L. IONESCU	47—48	Micrometodă iodometrică fotocolorimetrică pentru dozarea streptomicinei în lichide de fermentație
ST. M. DOGARU	48—49	Aparat pentru determinarea puterii de emulsionare și de solubilizare a agenților activi de suprafață
V. FEYNS	49	Sinteza unui citostatic marcat
V. IGNAT și H. BERAL	50	Dozarea în mediu neapos a acidului 1-etil,7-metil-1,8-naftiridin,4-on,3-carboxilic
CRONICĂ		
	51—53	
DOCUMENTARE		
	54—62	
INFORMAȚII ECONOMICE		
	63—64	
CĂRȚI NOI		
	65—66	

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Uzina de aluminiu—Oradea.

Our frontcover shows a view of the alumina plant of Oradea.

На первой обложке: вид завода для производства глинозёма в Орадя.

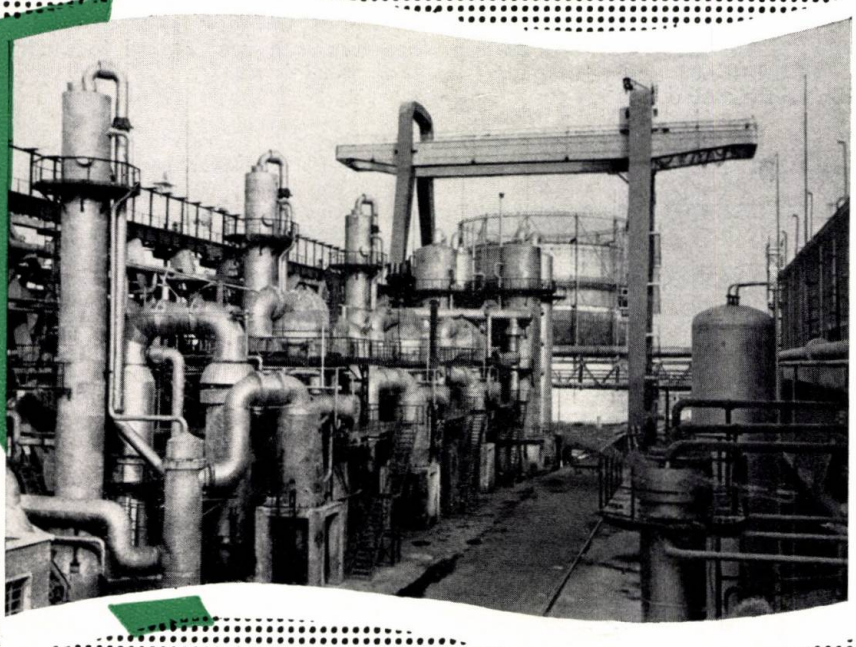
2, RUE GABRIEL PÉRI
BUCAREST – ROUMANIE
TÉLÉPHONE 116; TÉLEX 214

BUCAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROUMANIE

INDUSTRIALEXPORT

assure grâce aux Instituts et aux usines spécialisés de Roumanie la construction D'USINES et D'INSTALLATIONS CHIMIQUES et exécute

— des travaux de recherche
— des projets
— la livraison d'équipement et d'outillages
— le montage et la mise en route des installations livrées ainsi que la formation du personnel d'exploitation.



Contents

***,
Improving the organization and direction of the scientific research activity 1

N. POPOVICI,
The compound fertilizer factory of the Chemical Fertilizer Combine from Turnu Măgurele 3

E. JELESCU, R. STOICA and R. BERCOVICI,
Some aspects of the sinergisms of non-ionic-anionic surfactant mixtures .. 9

M. KLANG and D. N. DUINEA,
Contributions to the oxidation study of liquid paraffins. 13

M. PANAITESCU and E. PALTIN,
Some condensation products of hexachlorecyclopentadiene used as fire-proof plastifiers 18

M. OLTEANU and I. MOLDOVAN,
New processing methods of the solutions obtained from lyeing pyrite ashes. Extraction of metals from solutions with the sodium salts of the carboxilic acids in non-polar solvents. 20

I. HODOR, M. PECULEA and L. SĂMPĂLEANU,
The influence of the regime parameters on the functional characteristics of a saturator 28

R. RUSSU, F. PETRUC, C. GROZEA, TR. FILOTTI and FR. GOTHARD,
The influence of some parameters on the synthesis process of the A-type molecular sieves 32

H. GRIGORIU,
The economic training of the chemical engineering students 35

LABOUR PROTECTION

M. IVĂNESCU and GH. TOBĂ,
The study of the harmful emission conditions in an aluminium chloride manufacturing plant 38

FL. IONESCU,
The non-photometric determination in industrial atmosphere of hydrochloric acid 45

BRIEF NEWS

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU and M. MADGEARU,
The amperometric determination of some barbituric derivatives by means of silver nitrate solution 46

A. SAUCIUC and L. IONESCU,
A photocolorimetric iodometric micromethod for streptomycin determination in fermentation liquids 47

ST. M. DOGARU,
An apparatus for the determination of the emulsifying and solubilization power of active surfactants 48

V. FEYNS,
The synthesis of a labelled cytostatic 49

V. IGNAT and H. BERAL,
The determination in non-aqueous medium of the 1-ethyl, 7-methyl-1,8-naphtiridine, 4-on,3-carboxilic acid 50

CHRONICLE 51
DOCUMENTATION 54
ECONOMIC NEWS 63
NEW BOOKS 65

N. Popovici: **The compound fertilizer factory of the Chemical Fertilizer Combine from Turnu Măgurele.**

The paper presents the compound fertilizer factory consisting of installations for the transport, dressing and storage of natural phosphates, phosphoric acid and fertilizer plants as well as the finished good storage and the fertilizer packing and dispatching station.
Other items discussed include the technical considerations which determined the choice of technologies, the quality of manufactured goods, the control and direction of processes in the most important phases.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 3
D.C. 661.632.14.013.5

M. Klang and D. N. Duinea: **Contributions to the oxidation study of liquid paraffins.**

The research works which led to the establishment of the manufacturing process of synthetic fat acids using as raw materials the liquid paraffins, resulting from the ennobling of gas oils are presented. As shown by the results obtained, the conversion degree towards fat acids of this raw material is high enough and so is its economic efficiency.
The whole technological process is based on a continuous system; the quality of the acids obtained is adequate for their being used as such or as raw material for the obtention of more valuable products (fat alcohols).

Rev. Chim. **17**, 1, p. 13
D.C. 665.123.2−932

M. Panaitescu and E. Paltin: **Some condensation products of hexachlorecyclopentadiene used as fire-proof plastifiers.**

The paper presents the synthesis and evaluation of the chlorendic acid esters, products which are presently used for the fire-proofing of the polymers and copolymers of vinyl chloride. The main products used to impart fire resistance to the plastic materials are reviewed.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 18
D.C. 547.599.8 : 678.743.22.04

M. Olteanu and I. Moldovan: **New processing methods of the solutions obtained from lyeing pyrite ashes. Extraction of metals from solutions with the sodium salts of the carboxilic acids in non-polar solvents.**

The paper describes a new method of separating the metals from the solutions obtained from lyeing the roasted pyrite ashes. The method consists in the liquid-liquid extraction with sodium salts of the carboxilic acids in non-polar solvents. The trivalent ion is extracted in proportion of 94−98% with the sodium salt of fat acids, the fraction C_5-C_9 in kerosene. Copper is separated in proportion of 95% by extraction with sodium naphtenate in kerosene and 93%−98% of the zinc is also separated by the same extraction. The method may be applied to both the high and low metal-content solutions. It has been tested on industrially obtained solutions in the hydrometallurgical processing of pyrite ashes containing 10−29 g Cu/l, 40−60 g Zn/l and 10−30 g Fe^{3+}/l and a technological flow has been established.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 20
D.C. 661.242.8 : 669.11.054.8 : 669.33.054.8 : 669.538.054.8

I. Hodor, M. Peculea and L. Sâmpăleanu: **The influence of the regime parameters on the functional characteristics of a saturator.**

The experimental results obtained from the use of a multi-tube saturator with direct bubbling are presented. The establishment of the functional characteristics of the saturator, namely the variation in the vapour/gas ratio, the saturation degree and the thermic yield as related to the liquid level, the thermic charge and the gas flow have been followed. A short exergetic study allowing to choose the most economical exploitation system for the saturator is presented in conclusion.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 28
D.C. 66.074.4.001.2

R. Russu, F. Petruc, C. Grozea, Tr. Filotti and Fr. Gothard: **The influence of some parameters on the synthesis process of the A-type molecular sieves.**

After analysing the data published in the relevant literature concerning the synthesis of A-type molecular sieves from silicate and aluminate aqueous solutions, the authors briefly present the results obtained in studying the influence of the synthesis parameters of these molecular sieves on the proper ties of the zeolite obtained. The molecular sieves obtained under optimum conditions have been characterized chemically, structurally and on the basis of the sorbent properties. The indexes recorded are on the level with the best similar products mentioned in the foreign literature.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 32
D.C. 661.183.6.001.2

Содержание

***

Повышение уровня организации и руководства работы в области научных исследований 1

Н. ПОПОВИЧ,
Фабрика сложных удобрений Комбината химических удобрений в Турну-Мэгуреле 3

Е. ЖЕЛЕСКУ, А. СТОЙКА и Р. БЕРКОВИЧ,
Ряд аспектов синергизма смесей неионовых — анионовых-поверхностно-активных веществ 9

М. КЛАНГ, Д. Н. ДУИНЯ,
К вопросу изучения окисления жидких парафинов 13

М. ПАНАЙТЕСКУ и Е. ПАЛТИН,
Продукты конденсации гексахлорциклопентадиена, применяемые в качестве огнестойких пластификаторов 18

М. ОЛТЯНУ и Ю. МОЛДОВАН:
Новые методы обработки растворов, получаемых при ощелачивании пиритной золы. Извлечение металлов из растворов с солями натрия карбоновых кислот в неполярных растворителях 20

И. ХОДОР, М. ПЕКУЛЯ и Л. СЭМПЭЛЯНУ,
Влияние режимных параметров на функциональную характеристику сатуратора 28

Р. РУССУ, Ф. ПЕТРУК, К. ГРОЗЯ, Т. ФИЛОТТИ и Ф. ГОТАРД,
Влияние ряда параметров на процесс синтезирования молекулярных сит типа А 32

Х. ГРИГОРИУ,
Экономическое образование будущих инженеров — химиков . 35

ОХРАНА ТРУДА

М. ИВАНЕСКУ и Г. ТОБА,
Исследование условий вредных выделений на установке производства хлористого алюминия..... 38

Ф. ИОНЕСКУ,
Нефелометрическое определение соляной кислоты в промышленной атмосфере 45

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. МУРЯ, Х. БЕРАЛ, Е. КУЧУРЯНУ и М. МАДЖАРУ,
Амперометрическое определение барбитуровых производных с применением азотнокислого серебра 46

А. САУЧУК и Л. ИОНЕСКУ,
Фотоколориметрический йодометрический микрометод определения стрептомицина в ферментативных жидкостях..... 47

Ш. М. ДОГАРУ,
Прибор для определения эмульсионной и растворительной способности поверхностно-активных веществ..... 48

В. ФАЙНС,
Синтез меченого цитостатического средства 49

В. ИГНАТ и Х. БЕРАЛ,
Определение в неводной среде 1-этил, 7-метил-1,8-нафтиридин, 4-он, 3-карбоксиловой кислоты 50

ХРОНИКА 51
ДОКУМЕНТАЦИЯ..... 54
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 63
НОВЫЕ КНИГИ..... 65

Н. Попович: **Фабрика сложных удобрений Комбината химических удобрений в Турну-Мэгуреле.**

Приводится описание фабрики сложных удобрений состоящей из: транспортных, технологических и складских установок для природных фосфатов, установок для выпуска фосфорной кислоты и удобрений, а также склада готовой продукции и станций для упаковки и отправки удобрений.
Вместе с тем в статье приводятся технические соображения заложенные в основу выбора технологии, качества выпускаемой продукции, а также способы контроля и управления процессами в наиболее ответственных фазах.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 3
Д.К. 661.632.14.013.5

М. Кланг и Д. Н. Дуиня: **К вопросу изучения окисления жидких парафинов.**

Освещаются исследовательские работы по уточнению технологического процесса производства жирных синтетических кислот, с использованием в качестве сырья жидких парафинов, получаемых при облагораживании дизтоплив. Согласно полученным результатам, степень конверсии в жирные кислоты этого сырья является довольно высокой, чем определяется рентабельность метода.
Весь технологический процесс проводится по непрерывной системе; качество получаемых кислот соответствует как условиям для их использования как таковых, так и в качестве сырья для получения других, более ценных продуктов (жирных спиртов).

Rev. Chim. **17**, 1, p. 13
Д.К. 665.123.2—932

М. Панайтеску и Е. Палтин: **Продукты конденсации гексахлорциклопентадиена, применяемые в качестве огнестойких пластификаторов.**

В статье рассматривается синтез и оценка сложных эфиров хлорендовой кислоты — продукт применяемый в настоящее время для огнестойкой пропитки полимеров и кополимеров хлорвинила. В вступительной части работы приводятся основные продукты, применяемые для придачи огнеупорности пластмассам.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 18
Д.К. 547.599.8 : 678.743.22.04

М. Олтяну и Ю. Молдован: **Новые методы обработки растворов, получаемых при ощелачивании пиритной золы. Извлечение металлов из растворов с солями натрия карбоновых кислот в неполярных растворителях.**

Описывается новый метод разделения металлов из растворов получаемых ощелачиванием пиритных зол, а именно экстрагированием по методу жидкость-жидкость с натриевыми солями карбоновых кислот в неполярных растворителях. Трехвалентное железо извлекается в размере более 94—98% натриевой солью жирных кислот, фракция C_5—C_9 в керосине; меди отделяется до 93—98% также экстракцией нафтенатом натрия в керосине. Метод применим как для растворов с небольшим содержанием металлов, так и их значительном содержании; метод испытан на промышленных растворах, полученных при гидрометаллургической переработке пиритных зол, содержащих 10=29 г/л Cu, 40—60 г/л Zn и 10—30 г/л Fe^{3+} в технологическом потоке.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 20
Д.К. 661.242.8 : 669.11.054.8 : 669.33.054.8 : 669.538.054.8

И. Ходор, М. Пекуля и Л. Сэмпэляну: **Влияние режимных параметров на функциональную характеристику сатуратора.**

Приводятся результаты экспериментальных работ, проведенных на многотрубном сатураторе с прямоточным барботированием. Преследовалось уточнение функциональной характеристики сатуратора, в том числе изменение соотношения пары/газ, степень насыщения и тепловой к.п.д. в зависимости от уровня жидкости, тепловая нагрузка и дебит газа.
В заключение проводится краткое эксэргетическое исследование, позволяющее провести выбор наиболее экономичного способа эксплуатации сатуратора.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 28
Д.К. 66.074.4.001.2

Р. Руссу, Ф. Петрук, К. Грозя, Т. Филотти и Ф. Готтард: **Влияние ряда параметров на процесс синтезирования молекулярных сит типа А.**

После анализа опубликованных в специальной литературе данных о синтезе молекулярных сит типа А из водных силикатных и алюминатных растворов, в работе подробно освещаются основные результаты, полученные при изучении влияния параметров синтеза этих молекулярных сит на свойства получаемого цеолита. Молекулярные сита, полученные в оптимальных условиях, характеризуются химически, структурально, а также на основании сорбирующих свойств; при этом получены показатели, соответствующие уровню наилучших аналогичных продуктов, данные которых приводятся в литературе.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 32
Д.К. 661.183.6.001.2

Inhalt

***,

Die Verbesserung der Organisierung und Anleitung der wissenschaftlichen Forschungstätigkeit 1

N. POPOVICI,
Die Anlage für Komplexdüngemittel im Kombinat für chemische Düngemittel in Turnu Măgurele 3

E. JELESCU, R. STOICA und R. BERCOVICI,
Einige Aspekte der Synergisme von Gemischen nichtionogener-anionischer oberflächenaktiver Mittel 9

M. KLANG und D. N. DUINEA,
Beiträge zum Studium der Oxydation von flüssigen Paraffinen 13

M. PANAITESCU und E. PALTIN,
Kondensationsprodukte des Hexachlorcyclopentadiens als feuerfeste Weichmacher 18

M. OLTEANU und I. MOLDOVAN,
Neue Verarbeitungsmethoden der bei der Auslaugung von Pyritabbränden erhaltenen Lösungen. Die Extraktion der Metalle aus den Lösungen mit Natriumsalzen von Carbonsäuren in nichtpolaren Lösungsmitteln 20

I. HODOR, M. PECULEA und L. SĂMPĂLEANU,
Der Einfluss der technologischen Parameter auf die funktionellen Charakteristiken eines Sättigers 28

R. RUSSU, F. PETRUC, C. GROZEA, TR. FILOTTI und FR. GOTHARD,
Der Einfluss gewisser Parameter auf den Prozess der Synthese von Molekularsieben Typ A 32

H. GRIGORIU,
Die ökonomische Vorbereitung der zukünftigen Chemie—Ingenieure 35

ARBEITSCHUTZ

M. IVĂNESCU und GH. TOBĂ,
Das Studium der Bedingungen von schädlichen Ausströmungen in einer Anlage für die Herstellung von Aluminiumchlorid 38

FL. IONESCU,
Die nefelometrische Bestimmung von Chlorwasserstoff in einer industriellen Atmosphäre 45

KURZREFERATE

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU und M. MADGEARU,
Die amperometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten mit Hilfe einer Silbernitrat-Lösung 46

A. SAUCIUC und L. IONESCU,
Iodometrische mikrophotokolorimetrische Bestimmungsmethode für Streptomycin in Gärungslösungen 47

ST. M. DOGARU,
Apparat für die Bestimmung der Emulgier- und Solubilisierkraft von oberflächenaktiven Mitteln 48

V. FEYNS,
Die Synthese eines markierten Cytostaticums 49

V. IGNAT und H. BERAL,
Die Bestimmung der 1-Äthyl-7-methyl-1,8-naphtyridin-4-on-3-Carbonsäure in nichtwässrigem Medium 50

CHRONIK 51
DOKUMENTIERUNG 54
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 63
NEUE BÜCHER 65

N. Popovici: **Die Anlage für Komplexdüngemittel im Kombinat für chemische Düngemittel in Turnu Măgurele.**

Es wird eine Beschreibung der Anlage für Komplexdüngemittel gegeben. Die Fabrik besteht aus den Transport-, Aufarbeitungs- und Lagerungsanlagen für die natürlichen Phosphate, den Herstellungsanlagen für Phosphorsäure und Düngemittel, dem Lager für Endprodukte sowie aus der Verpackungs- und Expeditionsstation der Düngemittel.
Im Artikel sind auch die technischen Betrachtungen über die Wahlkriterien der Technologien, die Qualität der Produkte, sowie über Fabrikationskontrolle und Überwachung der wichtigsten Phasen dargelegt.

Rev. Chim. **17**, 1, S. 3
D.K. 661.632.14.013.5

M. Klang und D. N. Duinea: **Beiträge zum Studium der Oxydation von flüssigen Paraffinen.**

Im Artikel sind die Forschungsarbeiten, die zum endgültigen Fabrikationsprozess von synthetischen Fettsäuren — aus flüssigen Paraffinen die bei der Veredelung der Dieselöle anfallen führten, dargelegt. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Rohstoffe einen genügend grossen Konversionsgrad zu Fettsäuren aufweisen, was die Rentabilität des Prozesses sichert.
Der technologische Prozess wird kontinuierlich geführt. Die erzeugten Fettsäuren können qualitätsgemäss als solche verbraucht werden oder zur Herstellung von wertvolleren Produkten, wie Fettalkohole, dienen.

Rev. Chim. **17**, 1, S. 13
D.K. 665.123.2—932

M. Panaitescu und E. Paltin: **Kondensationsprodukte des Hexachlorcyclopentadiens als feuerfeste Weichmacher.**

Die Arbeit beschreibt die Synthese und Bewertung der Chlorendinsäureesteren, die zur Zeit für die Herstellung von feuerfesten Polymeren und Mischpolymerisaten des Vinylchlorids Verwendung finden. In der Einführung werden die wichtigsten Produkte die den Kunststoffen Feuerfestigkeit gewähren, aufgezählt.

Rev. Chim. **17**, 1, S. 18
D.K. 547.599.8 : 678.743.22.04

M. Olteanu und I. Moldovan: **Neue Verarbeitungsmethoden der bei der Auslaugung von Pyritabbränden erhaltenen Lösungen. Die Extraktion der Metalle aus den Lösungen mit Natriumsalzen von Çarbonsäuren in nichtpolaren Lösungsmitteln.**

Der Artikel beschreibt eine neue Trennungsmethode von Metallen aus den üblichen Lösungen von der Pyritabbrände-Auslaugung und zwar durch Extraktion flüssig-flüssig mit Natriumsalzen der Carbonsäuren in nicht polaren Lösungsmitteln. Das Eisen — (III) wird über 94—98% mittels dem Natriumsalz der Fettsäuren $C_5 - C_9$ in Petroleum extrahiert; das Kupfer wird 95% durch Extraktion mit Natriumnaphtenat in Petroleum getrennt. Mit dem gleichen Extraktionsmittel wird Zink in einer Ausbeute von 93—98% extrahiert. Die Methode kann sowohl für Lösungen mit geringem Gehalt an Metallen als auch für Lösungen mit grossem Metallgehalt verwendet werden. Sie wurde auf industriellen Lösungen die bei der hydrometallurgischen Verarbeitung der Pyritabbrände anfallen (mit 10—29 g/Liter Cu 40—60 g/Liter Zn und 10—30 g/Liter Fe^{+3} versucht und ein entsprechendes technologisches Schema ausgearbeitet.
Rev. Chim. 17, 1, S. 20
D.K. 661.242.8 : 669.11.054.8 : 669.33.054.8 : 669.538.054.8

I. Hodor, M. Peculea und L. Sămpăleanu: **Der Einfluss der technologischen Parameter auf die funktionellen Charakteristiken eines Sättigers.**

Es werden die Versuchsergebnisse mit einem Mehrröhren-Sättiger mit direkter Einblasung dargelegt, zwecks Ermittlung seiner funktionellen Charakteristiken wie z.B. die Veränderung des Verhältnisses Dampf/Gas, des Sättigungsgrades und der Wärmeausbeute in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsniveau, der Wärmezufuhr und der Gasdurchflussmenge.
Abschliessend werden Betrachtungen über die Auswahl des möglichst wirtschaftlichsten Betriebes des Sättigers gemacht.

Rev. Chim. **17**, 1, S. 28
D.K. 66.074.4.001.2

R. Russu, F. Petruc, C. Grozea, Tr. Filotti und Fr. Gothard: **Der Einfluss gewisser Parameter auf den Prozess der Synthese von Molekularsieben Typ A.**

Nach einer Untersuchung der Literaturangaben über die Synthese der Molekularsiebe Typ A aus wässrigen Silikat- und Aluminatlösungen, werden im Artikel kurz die erzielten Ergebnisse beim Studium des Einflusses der Syntheseparameter dieser Siebe auf die Eigenschaften des erzeugten Zeolithen dargelegt. Die unter optimalen Bedingungen erhaltenen Molekularsiebe wurden auf Grund deren chemischen, strukturellen und Sorbtionseigenschaften gekennzeichnet. Die Kennziffern kommen denen der hochwertigsten ähnlichen in der Literatur beschriebenen Produkte, gleich.

Rev. Chim. **17**, 1, S. 32
D.K. 661.183.6.001.2

Sommaire

***,
Amélioration de l'organisation et de la conduite de l'activité de la recherche scientifique 1

N. POPOVICI,
L'usine d'engrais composés du Combinat d'engrais chimiques de Turnu Măgurele 3

E. JELESCO, R. STOICA et R. BERCOVICI,
Quelques aspects des synergismes des mélanges d'agents de surface non ioniques-anioniques 9

M. KLANG et D. N. DUINEA,
Contribution à l'étude de l'oxydation des paraffines liquides. 13

M. PANAITESCO et E. PALTIN,
Produits de condensation de l'héxachlorocyclopentadiène utilisés comme plastifiants ignifugeants 18

M. OLTEANU et I. MOLDOVAN,
Nouvelles méthodes de traitement des solutions obtenues lors du lessivage des cendres de pyrite. Extraction des métaux des solutions à l'aide de sels de sodium des acides carboxyliques dans des dissolvants non polaires 20

I. HODOR, M. PECULEA et L. SAMPALEANU
Influence des paramètres de régime sur les caractéristiques fonctionnelles d'un saturateur 28

R. RUSSU, F. PETRUC, C. GROZEA, TR. FILOTTI et FR. GOTHARD,
Influence de certains paramètres sur le processus de synthèse des tamis moléculaires de type A 32

H. GRIGORIU,
L'éducation économique des futurs ingenieurs-chimistes 35

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

M. IVANESCO et GH. TOBA,
Etude des conditions de dégagements nocifs dans une installation pour la fabrication du chlorure d'aluminium 38

FL. IONESCU,
Détermination néphélométrique de l'acide chlorhydrique dans une atmosphère industrielle 45

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU et M. MADGEARU,
Dosage ampérimétrique de certains dérivés barbituriques en utilisant une solution de nitrate d'argent 46

A. SAUCIUC et L. IONESCO,
Microméthode iodométrique photocolorimétrique pour le dosage de la streptomycine dans des liquides de fermentation .. 47

ST. M. DOGARU,
Appareil pour déterminer le pouvoir émulsionnant et solubilisant des agents surfactifs 48

V. FEYNS,
Synthèse d'un cytostatique marqué .. 49

V. IGNAT et H. BERAL,
Dosage en milieu non aqueux de l'acide 1-éthyl-7-méthyl-1,8 naphtyridine,4-one,3-carboxylique 50

CRONIQUE 51
DOCUMENTATION 54
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 63
LIVRES NOUVEAUX 65

N. Popovici: **L'usine d'engrais composés du combinat d'engrais chimiques de Turnu Măgurele.**

On présente l'usine d'engrais composés qui comprend d'une part les installations de transport, préparation et stockage des phosphates naturels, les installations d'acide phosphorique et d'engrais proprement dites, et d'autre part l'entrepôt des produits finis et la section d'emballage et d'expédition des engrais.
On présente de même, les considérations techniques qui ont déterminé le choix des technologies, la qualité des produits fabriqués ainsi que le mode de contrôle et de conduite des processus dans les phases les plus importantes.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 3
C.D. 661.632.14.013.5

M. Klang et D. N. Duinea: **Contribution à l'étude de l'oxydation des paraffines liquides.**

On présente les travaux de recherches qui ont permis de fixer le processus technologique de fabrication des acides gras synthétiques, en utilisant comme matière première les paraffines liquides résultant du traitement d'ennoblissement des gasoils. Selon les résultats obtenus, le degré de conversion de cette matière première en acides gras est assez élevé, ce qui détermine sa rentabilité.
Tout le processus technologique est en système continu; la qualité des acides obtenus est satisfaisante, qu'ils soient utilisés tels quels ou en tant que matière première pour l'obtention d'autres produits présentant plus de valeur (alcools gras).

Rev. Chim. **17**, 1, p. 13
C.D. 665.123.2−932

M. Panaitesco et E. Paltin: **Produits de condensation de l'héxachlorocyclopentadiène utilisés comme plastiflants ignifugeants.**

On décrit la synthèse et l'on fait une estimation des esters de l'acide chlorendique utilisés à l'heure actuelle pour ignifuger les polymères et les copolymères du chlorure de vinyle. Dans l'introduction, on passe en revue les principaux produits utilisés pour rendre les matériaux plastiques résistants aux flammes.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 18
C.D. 547.599.8 : 678.743.22.04

M. Olteanu et I. Moldovan: **Nouvelles méthodes de traitement des solutions obtenues lors du lessivage des cendres de pyrite. Extraction des métaux des solutions à l'aide de sels de sodium des acides carboxyliques dans des dissolvants non polaires.**

Le présent travail décrit une nouvelle méthode pour la séparation des métaux des solutions obtenues lors du lessivage des cendres de pyrites grillées, par extraction liquide-liquide à l'aide des sels de sodium des acides carboxyliques dans des dissolvants non polaires. Le fer trivallent est extrait au-delà de 94−98% par le sel de sodium des acides gras de la coupe C_5− C_9 dans du pétrole lampant; le cuivre est séparé à 95% par extraction à l'aide du naphténate de sodium dans du pétrole lampant et le zinc à 93−98% toujours par extraction avec du naphténate de sodium dans du pétrole lampant. La méthode peut être appliquée aussi bien pour des solutions à faibles teneurs en métaux que pour celles à hautes teneurs en métaux; elle a été expérimentée sur des solutions obtenues industriellement dans le traitement hydrométallurgique des cendres de pyrite contenant 10−29 g Cu/1,40−60 g Zn/1 et 10−30 g Fe^{3+}/1 et on a établi un flux technologique.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 20
C.D. 661.242.8 : 669.11.054.8 : 669.33.054.8 : 669.538.054.8

I. Hodor, M. Peculea et L. Sampaleanu: **Influence des paramètres de régime sur les caractéristiques fonctionnelles d'un saturateur.**

On présente les résultats expérimentaux obtenus sur un saturateur multitubulaire à barbotage direct. On a cherché à établir les caractéristiques fonctionnelles du saturateur telles que variation du rapport vapeurs/gaz, du degré de saturation et du rendement thermique en fonction du niveau de liquide, charge thermique et débit des gaz.
Pour terminer, on présente une brève étude qui permet de choisir le mode d'exploitation du saturateur le plus économique.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 28
C.D. 66.074.4.001.2

R. Russu, F. Petruc, C. Grozea, Tr. Filotti et Fr. Gothard: **Influence de certains paramètres sur le processus de synthèse des tamis moléculaires de type A.**

Après une analyse des données publiées dans la littérature de spécialité sur la synthèse des tamis moléculaires de type A à partir des solutions aqueuses de silicates et d'aluminates, on présente brièvement les principaux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des paramètres de synthèse de ces tamis moléculaires sur les propriétés du zéolithe obtenu. Les tamis moléculaires obtenus dans les conditions optimales ont été caractérisés du point de vue chimique, structural et de leurs propriétés sorbantes et on obtient des indices au niveau des meilleurs produits similaires dont les données sont publiées dans la littérature.

Rev. Chim. **17**, 1, p. 32
C.D. 661.183.6.001.2

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

ÎMBUNĂTĂȚIREA ORGANIZĂRII ȘI ÎNDRUMĂRII ACTIVITĂȚII DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ

Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român a elaborat un vast program de dezvoltare a patriei. Pentru îndeplinirea cu succes a sarcinilor prevăzute în planul pe anii 1966—1970, promovarea și extinderea în ritm accelerat a tehnicii celei mai înaintate în toate ramurile economiei naționale reprezintă o condiție principală. Pornind de la experiența proprie și de la concluziile oferite de societatea modernă, care demonstrează că industrializarea este singura cale spre progres și civilizație, spre o viață prosperă și îmbelșugată, partidul a pus în centrul politicii sale continuarea neabătută a industrializării patriei. Dezvoltarea industriei noastre socialiste se va realiza pe baza promovării tehnicii celei mai avansate, a dezvoltării cercetărilor științifice, a introducerii continue în producție a celor mai noi cuceriri ale științei — aceasta fiind condiția hotărîtoare pentru obținerea unei productivități înalte, a satisfacerii nevoilor societății în plină dezvoltare.

Pornind de la marile obiective de viitor, Congresul al IX-lea al P.C.R. a trasat sarcina intensificării activității de cercetare științifică și folosirii pe scară tot mai largă a rezultatelor ei în producția materială, în tehnică și economie, în cultură și a subliniat necesitatea sporirii contribuției oamenilor de știință și cercetătorilor la întreaga viață socială, la progresul neîntrerupt al orînduirii socialiste.

În sesiunea Marii Adunări Naționale din 20 decembrie 1965 tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., a prezentat expunerea cu privire la îmbunătățirea organizării și îndrumării activității de cercetare științifică. În ampla analiză făcută, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că în decursul timpului, din rîndul poporului nostru s-au ridicat personalități remarcabile care și-au închinat întreaga viață, talentul, energia și puterea de creație științei românești. Savanți români care au făcut cinste patriei au fondat strălucite școli de matematică, fizică, chimie, geologie, medicină, ridicînd prin operele lor prestigiul științei românești, făcînd să crească contribuția țării noastre la patrimoniul științei mondiale.

În anii puterii populare — în condițiile avîntului construcției socialiste — știința a cunoscut în țara noastră o dezvoltare ascendentă. Cercetătorii și oamenii de știință au continuat și au dezvoltat cu succes tradițiile progresiste ale înaintașilor, au dus mai departe ceea ce a creat valoros poporul nostru în trecut în acest domeniu, obținînd realizări importante pentru dezvoltarea țării, cunoscute și apreciate și peste hotarele patriei.

În domeniul chimiei s-au efectuat cercetări științifice cu o largă aplicație în producție, în industria petrochimică, a materialelor plastice, a substanțelor necesare chimizării agriculturii etc.

Din analiza științifică făcută de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., a rezultat că în domeniul cercetării științifice în țara noastră s-au făcut însemnați pași înainte, s-a obținut o serie de rezultate bune și s-au creat condiții care permit dobîndirea unor noi succese. Totodată, din această analiză a rezultat că în organizarea și orientarea muncii de cercetare persistă și deficiențe care au avut drept consecință rămînerea în urmă într-un număr de sectoare importante ale științei. Domenii științifice de importanță vitală pentru dezvoltarea industriei și agriculturii, întărirea puterii economice a patriei, cum sînt energetica, construcțiile de mașini, electronica, chimia compușilor macromoleculari, fizica energiilor înalte, biochimia și altele, nu s-au dezvoltat corespunzător cerințelor actuale. Aceasta se datorește în primul rînd lipsurilor existente în organizarea și îndrumarea cercetării științifice. A lipsit un plan de ansamblu care să dea cercetării o orientare și o perspectivă clară spre direcțiile cerute de economie și cultură. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat în continuare că, în general, nu s-au manifestat preocuparea și grija corespunzătoare pentru problemele îndrumării științei, pentru valorificarea importantului potențial științific de care dispunem în sprijinul activității de construire a socialismului.

Creşterea rolului ştiinţei în rezolvarea marilor sarcini trasate de Congresul al IX-lea al partidului a determinat luarea unor măsuri de îmbunătăţire a organizării şi îndrumării cercetării, astfel încît să se asigure mobilizarea tuturor cadrelor şi forţelor materiale spre obiectivele principale ale progresului ştiinţific, îmbinarea armonioasă a cercetării fundamentale cu cercetarea aplicativă. În acest scop, pe lîngă Consiliul de Miniştri a luat fiinţă Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice, care are sarcina să asigure realizarea politicii partidului şi guvernului privind dezvoltarea cercetării ştiinţifice în Republica Socialistă România, legarea ei tot mai strînsă de cerinţele concrete ale economiei şi culturii. În cadrul Consiliului vor funcţiona comisii de coordonare pe ramuri ştiinţifice. Se vor crea de asemenea comisii teritoriale de coordonare ştiinţifică în principalele centre economice ale ţării, iar pentru îndrumarea activităţii ştiinţifice departamentale şi a laboratoarelor uzinale se vor înfiinţa comisii de coordonare pe lîngă ministere şi alte instituţii centrale.

Consiliul Naţional va elabora pe baza planurilor întocmite de ministere şi instituţii centrale şi în strînsă legătură cu sarcinile planului de stat programul unitar de cercetare ştiinţifică pe întreaga ţară. În legătură cu aceasta o acţiune urgentă şi de mare răspundere a Consiliului Naţional va fi elaborarea programului de cercetare ştiinţifică pe anii 1966—1970, care va constitui parte integrantă a planului cincinal, precum şi a schiţei unui plan de cercetare pe o perioadă mai îndelungată de timp.

Una dintre sarcinile de seamă ale Consiliului Naţional va fi controlul realizării temelor de cercetare şi urmărirea aplicării în practică a soluţiilor descoperite de oamenii de ştiinţă pentru valorificarea cît mai eficientă a rezultatelor muncii de cercetare. În atribuţiile Consiliului un loc important îl vor ocupa dezvoltarea şi organizarea raţională a unităţilor ştiinţifice, perfecţionarea reţelei de cercetare corespunzător cerinţelor economiei şi culturii naţionale. Se vor asigura condiţii pentru creşterea continuă a rolului Academiei, a eminenţilor oameni de ştiinţă şi cercetători care lucrează în institutele acesteia pentru ridicarea nivelului ştiinţei în ţara noastră, pentru dezvoltarea ramurilor ştiinţifice principale în strînsă legătură cu cerinţele societăţii. Se va organiza la o treaptă superioară cercetarea ştiinţifică în învăţămîntul superior. Institutele departamentale, în rîndul cărora lucrează un important şi valoros număr de cercetători din ţara noastră, vor deţine un rol tot mai important în ştiinţa românească. Organizarea laboratoarelor uzinale se va perfecţiona în vederea creşterii contribuţiei lor la ridicarea nivelului tehnic al producţiei industriale şi introducerea în practică a realizărilor ştiinţei şi tehnicii avansate.

Un alt obiectiv important al activităţii Consiliului Naţional al Cercetării Ştiinţifice va fi asigurarea condiţiilor materiale care să permită creşterea amploarei şi eficacităţii muncii ştiinţifice din ţara noastră. Pentru dezvoltarea bazei tehnico-materiale a ştiinţei, în planul cincinal se vor aloca peste 7 miliarde lei, din care circa 1,5 miliarde lei pentru construirea de noi institute şi laboratoare şi dotarea cercetării cu aparatură de nivel tehnic ridicat. Paralel cu dezvoltarea bazei materiale a cercetării ştiinţifice, Consiliul Naţional se va îngriji de folosirea cît mai eficientă a mijloacelor tehnico-materiale puse la dispoziţie oamenilor de ştiinţă şi cercetătorilor.

Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice va coordona editurile şi publicaţiile cu caracter ştiinţific şi tehnic, orientînd activitatea acestora în direcţia popularizării lucrărilor de valoare care prezintă importanţă pentru progresul ştiinţei, al economiei şi culturii ţării noastre. În atribuţiile sale va intra de asemenea organizarea informării şi documentării ştiinţifice şi tehnice care constituie un factor esenţial în munca cercetătorilor, în întreaga viaţă ştiinţifică.

Consiliul Naţional va coordona organizarea manifestărilor ştiinţifice naţionale, precum şi participarea ţării noastre la manifestările ştiinţifice internaţionale.

Dezvoltarea în perspectivă a cercetării ştiinţifice pune pe primul plan în activitatea Consiliului preocuparea pentru ridicarea continuă a nivelului muncii de pregătire a cadrelor de cercetători, a specializării lor potrivit progresului ştiinţei contemporane şi cerinţelor economiei naţionale.

Consiliul va acorda o atenţie deosebită promovării cadrelor tinere de cercetători, asigurării condiţiilor pentru afirmarea nestînjenită a talentului şi capacităţii lor creatoare.

În cadrul noului plan cincinal chimia va fi una dintre principalele direcţii spre care va fi orientată cercetarea ştiinţifică. Unităţile de cercetare din domeniul chimiei şi industriei chimice au datoria să aducă o contribuţie sporită la valorificarea superioară a materiilor prime, la producţia materialelor plastice, a îngrăşămintelor chimice şi a altor substanţe chimice de care are nevoie economia naţională.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a subliniat în expunerea sa necesitatea unor studii aprofundate ale cercetătorilor noştri pentru valorificarea materiilor prime indigene.

De asemenea, în cadrul acţiunii complexe de îmbunătăţire a activităţii de cercetare s-a subliniat necesitatea unei mai bune colaborări ştiinţifice între unităţile de cercetare din ţara noastră, precum şi intensificarea preocupării pentru finalizarea cercetărilor şi introducerea în producţie a rezultatelor obţinute.

Aplicarea măsurilor organizatorice preconizate de conducerea de partid şi de stat va da un nou şi puternic avînt cercetării ştiinţifice, va face să crească rezultatele ei, va ridica rolul ştiinţei şi al slujitorilor ei în viaţa societăţii noastre, în asigurarea progresului multilateral al ţării.

Introducerea pe scară tot mai largă a cuceririlor ştiinţei în toate domeniile activităţii sociale va asigura obţinerea unor succese şi mai mari în opera de desăvîrşire a construcţiei socialiste, va grăbi înaintarea Republicii Socialiste România pe drumul progresului material şi spiritual, al bunăstării şi fericirii întregului nostru popor.

Sarcinile ce revin în actualul cincinal oamenilor de ştiinţă şi cercetătorilor chimişti din ţara noastră sînt complexe. Conştienţi de aceste sarcini, cercetătorii chimişti au primit cu satisfacţie şi mîndrie măsurile luate de conducerea de partid şi de stat pentru îmbunătăţirea activităţii de cercetare, convinşi fiind că vor îndeplini cu succes înalta lor misiune.

Folosirea îngrăşămintelor în agricultură sub forme concentrate asigură o eficacitate economică ridicată. Pentru cerinţele tot mai mari ale agriculturii noastre, industria chimică va produce în anii viitori cantităţi tot mai mari de asemenea îngrăşăminte.

Prin capacitatea mare de producţie, şi a sortimentelor noi şi diverse pe care le realizează Combinatul de la Turnu Măgurele se înscrie printre marii producători de îngrăşăminte din Republica Socialistă România.

FABRICA DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE DE LA COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DE LA TURNU MĂGURELE

N. Popovici

Industria de îngrăşăminte din ţara noastră se orientează spre fabricarea unor tipuri noi de îngrăşăminte cu concentraţie ridicată şi cu mai multe elemente nutritive. În condiţiile agriculturii noastre se cer sortimente de îngrăşăminte compuse, cu o solubilitate cît mai ridicată a fosforului în apă.

Avînd în vedere că fosfaţii provin din import, instalaţiile au fost proiectate, pentru a putea prelucra fosfaţi naturali, cu proprietăţi fizico-chimice diverse, astfel încît instalaţiile auxiliare de descărcare, depozitare şi preparare a materiei prime, precum şi adoptarea tehnologiilor de fabricare şi a unor tipuri de utilaje au fost realizate pentru a asigura flexibilitatea maximă a producţiei şi posibilitatea de conducere mai sigură a proceselor tehnologice.

Aceste instalaţii se găsesc în ansamblul combinatului într-o integrare tehnologică completă, fiind alimentate din cadrul aceleiaşi uzine cu produsele intermediare necesare, cu excepţia sărurilor de potasiu.

Instalaţiile care fac parte din fabrica de îngrăşăminte compuse se caracterizează, din punctul de vedere al amplasării, printr-o compactitate mare, cu scopul de a reduce la minimum costurile determinate de lucrările de teren şi de lungirea traseelor pentru reţele şi transportul produselor. De asemenea s-a urmărit realizarea unei mecanizări complete şi a unui grad de aiutomatizare optim, cu consecinţe economice corespunzătoare.

În scopul de a evita infectarea atmosferei sau a apelor au fost prevăzute măsuri eficiente de captare şi neutralizare a nocivităţilor.

Instalaţia de acid fosforic este prevăzută pentru prelucrarea fosfaţilor naturali, nemăcinaţi, pînă la dimensiunea de 300 mm şi umiditatea de 10—12%. În acest scop s-au construit o serie de secţii auxiliare pentru transportul, depozitarea şi prepararea fosfaţilor naturali. Amplasarea uzinei lîngă Dunăre permite ca, în cea mai mare parte a anului, aprovizionarea cu fosfaţii naturali să se facă pe cale fluvială, aceştia primindu-se cu vapoarele fie la Galaţi, fie în portul Constanţa. Şlepurile sînt descărcate cu ajutorul macaralelor cu graifăr, şi apoi materialul este transportat în uzină prin intermediul benzilor transportoare (fig. 1 şi 2).

Fosfaţii naturali se concasează într-o instalaţie echipată cu mori cu impact şi se depozitează într-un depozit orizontal în formă de ogivă (fig. 3), mecanizat cu benzi transportoare, elevatoare şi screpere.

Înainte de a se trece în fabricaţie, fosfaţii sînt măcinaţi într-o instalaţie echipată cu două agregate de mori cu valţuri de 30 t/h fiecare, prevăzute cu un sistem de sortare pneumatică şi uscare concomitentă cu gaze de ardere, din care se obţine materia primă cu fosfor la condiţiile cerute de procesul de fabricare a acidului fosforic.

Fig. 1. Instalaţiile portuare pentru descărcarea fosfaţilor naturali din şlepuri şi transportul lor în uzină.

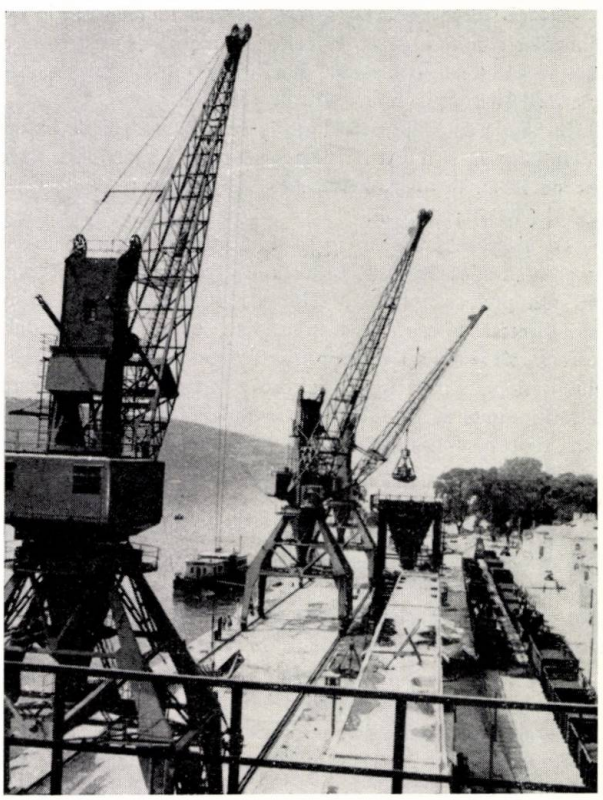


Fig. 2. Transportul fosfaţilor naturali din port la instalaţia de măcinare primară şi depozitul de material premăcinat.

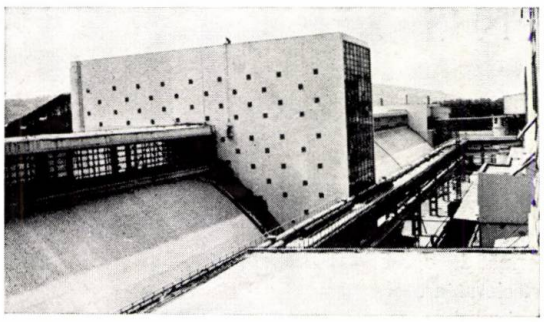


Fig. 3. Depozitul de fosfaţi naturali premăcinaţi — estacada şi conducta de fosfogips.

Fosfaţii naturali se pot trimite direct la secţia de acid fosforic sau în trei buncăre de fosfaţi măcinaţi, printr-un sistem pneumatic.

Din instalaţia de măcinare, fosfaţii naturali se pot transporta la secţia de acid fosforic şi printr-un circuit mecanic de rezervă, format din elevatoare şi şnecuri.

Acidul sulfuric necesar la fabricarea acidului fosforic este alimentat continuu de la depozitul instalaţiei de acid sulfuric, care se găseşte la o distanţă de circa 400 m de aceasta, prin intermediul a două rezervoare de recepţie.

Instalaţia de acid fosforic are la bază procedeul de extracţie în cascadă şi a fost dimensionată pentru a prelucra fosforite de R. D. Vietnam, avînd 34—34,5% P_2O_5; 47,6% CaO; 3,35% $(R_2O_3)_2$; 3,1% F.

La alegerea procedeului de fabricaţie s-a ţinut seamă de necesitatea adoptării unei scheme flexibile care să facă posibilă atît prelucrarea fosforitelor de R.D.Vietnam, care nu mai fuseseră folosite pînă în prezent la fabricarea acidului fosforic, cît şi a altor materii prime. Acest considerent a determinat adoptarea sistemului de reacţie în trepte, cît şi divizarea filtrării pe mai multe utilaje, întrucît fosforitele de R.D.Vietnam, datorită conţinutului ridicat în R_2O_3, necesită o suprafaţă de filtrare cu circa 20—25% mai mare decît în cazul prelucrării unor fosfaţi obişnuiţi.

Cu scopul de a reduce la minimum emanaţiile de fluor în atmosferă, impuse atît de normele sanitare cît şi de pericolul otrăvirii catalizatorului de sinteză din instalaţiile de amoniac montate în vecinătate, pentru răcirea pulpei la faza de reacţie s-a adoptat sistemul de răcire în vacuum.

Faza determinantă în fabricarea acidului fosforic, atît sub raportul randamentului cît şi al bunei desfăşurări a operaţiei de filtrare a fosfogipsului, o prezintă dezagregarea fosfaţilor naturali cu acid sulfuric, sau, mai precis, cu amestec de acid sulfuric şi fosforic.

Un factor important în desfăşurarea în bune condiţii a acestei faze este acela al concentraţiei ionului sulfat în masa de reacţie.

Reacţia dintre roca fosfatică şi acidul sulfuric poate fi încetinită prin acoperirea particulelor acesteia cu gips, ceea ce duce la scăderea randamentului de dezagregare. Acest fenomen se accentuează o dată cu mărirea concentraţiei ionilor SO_4^{2-} în masa de reacţie, care determină o precipitare rapidă a sulfatului de calciu chiar pe suprafaţa particulelor de fosfaţi, împiedicînd contactul lor cu mediul de reacţie.

Concentraţia optimă a ionului sulfuric în mediul de reacţie este de 3,5%, care se asigură prin recirculaţia unei cantităţi corespunzătoare de pulpă.

Concentraţia ionului sulfuric determină şi condiţiile de cristalizare a gipsului. Astfel, o concentraţie ridicată determină formarea unor cristale aciforme care, deşi se pot filtra relativ uşor, sînt mai dificile la spălare.

O concentraţie mai redusă de sulfaţi în mediul de reacţie favorizează formarea cristalelor mari, individuale, rombice, care se filtrează şi se spală în bune condiţii. O scădere şi mai accentuată a concentraţiei sulfaţilor favorizează cristalizarea gipsului în formă de macle cu cristale mari, asigurînd o filtrare şi spălare foarte bune.

Deoarece procesul de filtrare decurge mai uşor cînd gipsul este sub formă de cristale mari, este necesar ca la faza de dezagregare şi cristalizare să se asigure formarea unui număr mai mic de germeni de cristalizare.

Efectul de formare a germenilor de cristalizare este intens în momentul adaosului de acid sulfuric, datorită concentraţiei mari de ioni SO_4^{2-} pe care o formează. De asemenea, creşterea concentraţiei acidului sulfuric determină o precipitare imediată a sulfatului de calciu, datorită scăderii solubilităţii lui. Pentru a se asigura o dispersie bună a acidului sulfuric în masa de reacţie şi pentru a se evita zone de concentraţie mare în ioni SO_4^{2-}, acidul sulfuric se amestecă în prealabil cu acidul fosforic de recirculaţie. În timpul amestecului dintre cei doi acizi, datorită concentraţiei ridicate în ioni SO_4^{2-}, are loc un fenomen nedorit, formarea de germeni de cristalizare sub formă de anhidrit din sulfatul de calciu dizolvat în acidul fosforic, care este însă frînat datorită conţinutului relativ scăzut de ioni de calciu, pe care îl are acidul fosforic, astfel încît acest proces nu devine de proporţii mari.

Prin adaosul amestecului de acizi la suspensia de rocă şi acid fosforic, se formează cea mai mare parte din germenii de cristalizare, şi în acest mod se evită fenomenele secundare prin asigurarea unei omogenităţi suficiente a celor doi componenţi, datorită unei agitări intense.

Modul de cristalizare a gipsului influenţează în anumite condiţii randamentul de extracţie a P_2O_5. În timpul reacţiei de descompunere poate avea loc formarea într-o anumită proporţie a $PO_4HCa.2H_2O$, care cristalizează în aceeaşi formă ca şi sulfatul de calciu, avînd loc o substituţie a ionului SO_4^{2-} cu ionii PO_4H^{2-} în reţeaua cristalină.

Teoretic, acest fenomen de substituţie, care duce în mod direct la pierderi de P_2O_5, este proporţional cu raportul P_2O_5/SO_4^{2-} din soluţia în care cristalizează gipsul.

Faza de dezagregare este condusă astfel încît se obţine un acid fosforic de 31—32% P_2O_5, la temperatura de 75—76°C, condiţii în care se asigură precipitarea sulfatului de calciu ca dihidrat, într-o formă stabilă şi uşor filtrabilă.

Partea de reacţie din instalaţia de acid fosforic cuprinde dozarea celor trei componenţi care intră în reacţie (fosfat natural, acid sulfuric şi acid fosforic recirculat), reactoarele dispuse în cascadă şi instalaţia de răcire în vid a pulpei.

Fosfatul natural este dozat cu un cîntar cu cupă în timp ce dozarea componenţilor lichizi se realizează prin dispozitive automate de menţinere constantă a debitelor, stabilite iniţial prin intervenţia operatorului.

Faza de reacţie propriu-zisă are loc în preamestecătoare şi reactoare construite din oţel cauciucat (fig. 4).

Pentru menţinerea temperaturii de reacţie în limite optime şi asigurarea controlului cristalizării fosfogipsului, din reactoare se preia o parte din pulpă şi se trimite într-un răcitor cu vacuum. Reglarea temperaturii de reacţie se realizează acţionînd asupra intensităţii vacuumului în evaporatoare în mod automat.

Suspensia de acid fosforic este trimisă la filtrare, realizată pe trei filtre cu bandă cu casete (fig. 5). În prima zonă de filtrare are loc separarea acidului fosforic de 31—32% P_2O_5; urmează o spălare cu acid diluat de circa 3% P_2O_5, cînd se obţine un al doilea filtrat de 18—20% P_2O_5. Acesta se reîntoarce la faza de descompunere, se amestecă cu acidul sulfuric şi se introduce, de obicei, în primul vas de reacţie.

Al treilea filtrat, rezultat din cea de-a doua spălare, este o soluţie diluată de 3% P_2O_5.

Filtrele funcţionează cu o viteză medie de 3 m/min şi sînt prevăzute cu pînză de filtrare din polietilenă.

În condiţii normale de exploatare, capacitatea de producţie se obţine cu două filtre, al treilea fiind de rezervă.

Acidul fosforic produs se depozitează într-un rezervor în interiorul secţiei, prevăzut cu un dispozitiv mecanic de colectare a precipitatului separat, care este evacuat continuu din vas cu ajutorul unei pompe cu membrană.

Fosfogipsul se trimite prin jgheaburi la o cuvă colectoare, de unde, în amestec cu toate apele acide din instalaţie, se pompează la bataluri.

Pentru a se respecta condiţiile severe cu privire la caracterul convenţional curat al apelor industriale care provin din instalaţia de acid fosforic şi care se evacuează în rîu, s-a construit o staţie de preparare a unei suspensii de carbonat de calciu, cu care se neutralizează apele acide, înainte de a fi deversate în bataluri. Conform cercetărilor anterioare, s-a stabilit că şi în condiţiile unui exces de carbonat de calciu de 200—300% timpul de neutralizare rămîne relativ lung — depăşind 15 min — la o aciditate redusă a apelor. De aceea s-a ales soluţia de a reţine apele acide în batalurile de fosfogips în care, deşi se neutralizează un debit relativ mare de ape acide, nu comportă investiţii suplimentare.

Concentrarea acidului fosforic se realizează într-un evaporator cu simplu efect, cu schimbător de căldură exterior, construit din grafit şi cu recirculaţie forţată.

Deasupra camerei de evaporare se găseşte un absorber de fluor în care, prin spălarea gazelor care se degajă la evaporare, se obţine acid fluosilicic, cu o concentraţie de 15—18%.

Concentrarea acidului fosforic poate fi realizată într-o singură treaptă, cînd se ajunge la concentraţia de 44% P_2O_5, sau în două trepte, în care caz concentraţia se ridică la 54% P_2O_5.

Acidul fosforic obţinut la evaporare se colectează în rezervoare, cu sisteme mecanice de colectare şi pompare a precipitatului separat în timpul depozitării. După limpezire, acidul fosforic se trimite la depozitul exterior, de unde se alimentează secţia de îngrăşăminte.

Procesul de precipitare se continuă şi în rezervoarele de depozitare.

Depozitul de acid fosforic este format din mai multe rezervoare, montate în aer liber, izolate termic la exterior şi

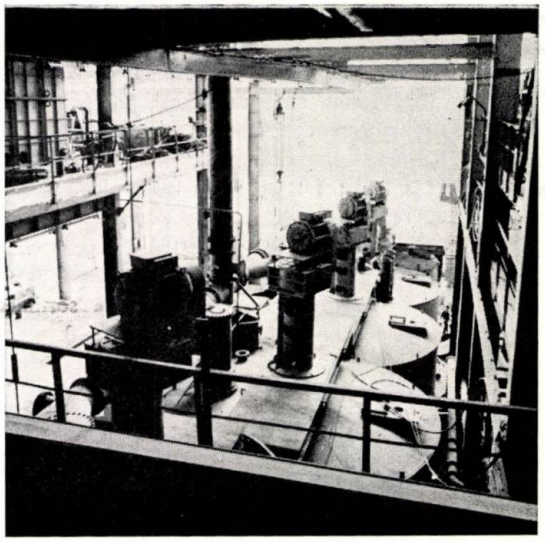


Fig. 4. Interiorul halei de acid fosforic. Reactoarele (în timpul montajului).

prevăzute, de asemenea, cu dispozitive mecanice de îngroşare şi pompe cu membrană pentru evacuarea nămolului depus.

Soluţia de acid fluosilicic, obţinută prin absorbţia gazelor de fluor de la evaporare, se trimite la instalaţia de săruri de fluor, unde se valorifică sub formă de fluosilicat de sodiu.

★

Instalaţia de îngrăşăminte compuse este constituită din două linii tehnologice, concepute astfel încît să poată lucra independent şi cu posibilitatea de a realiza concomitent două sortimente diferite. Se prevede producerea de sortimente binare şi ternare, pe bază de fosfat mono- de diamoniacal, îmbogăţite în azot prin adaos de soluţie concentrată de azotat de amoniu 84% şi în potasiu sub formă de clorură de potasiu 60% K_2O.

Sortimentele de bază care se realizează în instalaţie au următoarele formule: 23 — 23 — 0; 13 — 26 — 13 şi 16 — 48 — 0.

Produsul 23 — 23 — 0 are un grad de amonizare reprezentat de raportul molar NH_3/H_3PO_4 de 1,1 şi este format

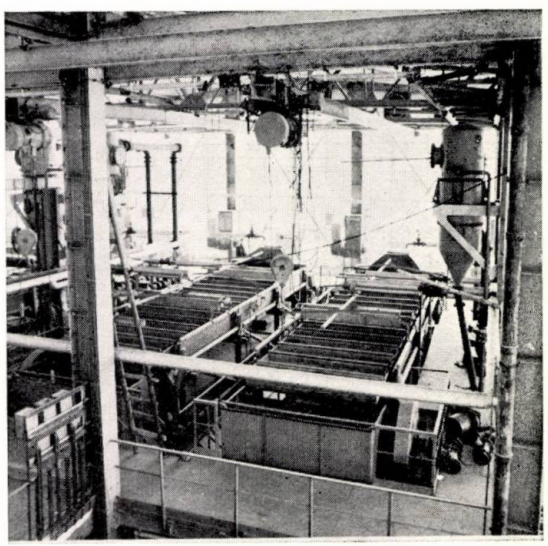


Fig. 5. Interiorul halei de acid fosforic. Filtrele cu bandă cu casete (în timpul montajului).

aproximativ din 45% fosfat monoamoniacal şi 53,0% azotat de amoniu.

Produsul 13 — 26 — 13 cu un grad similar de neutralizare conţine circa 52% fosfat monoamoniacal, 22% azotat de amoniu şi 23,0% clorură de potasiu.

Produsul 16 — 48 — 0, cu un grad de amonizare de 1,6, este format în cea mai mare parte din fosfat diamoniacal şi are un conţinut redus de fosfat monoamoniacal.

Operaţia de neutralizare se realizează în reactoare în cascadă, injectîndu-se amoniac gaz în soluţia de acid fosforic concentrat de 54% P_2O_5, pentru primele două sortimente, sau de 44% P_2O_5, pentru sortimentul 16 — 48 — 0.

Reacţia de neutralizare fiind puternic exotermă, în prima cuvă are loc o fierbere intensă a materialului.

Instalaţia este prevăzută să producă şi alte sortimente de îngrăşăminte prin folosirea la neutralizare a unui amestec de acid fosforic şi acid sulfuric în diferite proporţii, sau prin adaosuri diferite de azotat de amoniu şi clorură de potasiu.

Soluţia de azotat de amoniu care se produce într-o instalaţie alăturată se adaugă în cantitate controlată în primul vas de neutralizare.

Clorura de potasiu, prafurile colectate din instalaţiile de captare cît şi materialul recirculat se trimit în « blunger », unde au loc granularea şi reducerea umidităţii, prin amestecul materialului, pînă la circa 6%.

Conducerea procesului tehnologic este diferită şi mai dificilă în cazul producerii sortimentelor cu adaos de azotat de amoniu, în special la fazele de granulare, uscare şi condiţionare.

Considerentele deosebite care trebuie avute în vedere sînt determinate atît de caracterul higroscopic al azotatului de amoniu, cît şi de instabilitatea sa chimică, în anumite condiţii de iniţiere.

Îngrăşămintele compuse cu conţinut de azotat de amoniu se usucă foarte greu şi de aceea procesul de formare a granulelor prin acoperire cu straturi succesive de pulpă trebuie făcut într-un număr mai mare de cicluri, cu adaosuri de straturi subţiri, care se pot usca rapid; aceasta se realizează cu un debit constant de pulpă, prin mărirea cantităţii de recirculat.

Regimul termic de uscare pentru sortimentele cu azotat de amoniu trebuie astfel condus încît la intrarea gazelor să nu se producă topirea azotatului de amoniu, iar la ieşirea materialului temperatura nu trebuie să depăşească 95°C.

Topirea materialului sau aglomerarea lui în bulgări care pot conţine şi material topit este un indiciu de funcţionare defectuoasă a uscării, ceea ce impune reglarea imediată a regimului de ardere, iar materialul aglomerat trebuie dizolvat şi reintrodus în proces sau evacuat din instalaţie.

Controlul arderii este deosebit de important în asemenea situaţii, în sensul că trebuie evitate arderile incomplete sau reducătoare care duc la depunerea de materiale organice cu proprietăţi oxidante pe granulele de îngrăşămînt; aceasta poate declanşa o reacţie de descompunere a azotatului de amoniu.

Granularea îngrăşămintelor formate din fosfat diamoniacal fără adaos de azotat de amoniu se realizează printr-un adaos mai redus de retur, întrucît uscarea granulelor este mai rapidă chiar în cazul unor învelişuri mai groase de pulpă.

În acest caz regimul termic la uscare trebuie coborît, astfel încît materialul la ieşire să nu aibă mai mult de 80°C, pentru a se evita descompunerea fosfatului diamoniacal.

Granulele de îngrăşămînt se sortează după uscare pe site duble, unde se separă partea fină, partea utilă între 2 şi 4 mm şi partea grobă. Cele două categorii-limită cît şi o mare parte din produsul util formează returul şi se reîntoarce la granulare, materialul grob fiind supus în prealabil unei sfărîmări într-un valţ.

În cazul sortimentelor cu azotat de amoniu apar tendinţe mai frecvente de înfundare a sitelor, în special a acelora inferioare, astfel încît intervenţiile pentru curăţare sînt mai dese.

În asemenea cazuri şi funcţionarea concasoarelor de granule trebuie urmărită cu atenţie, întrucît, dacă are loc colmatarea lor, datorită efectului de frecare, se produce încălzirea materialului, provocînd topirea azotatului de amoniu şi iniţierea reacţiei de descompunere. Frecvenţa unor asemenea situaţii va putea fi mult scăzută şi dacă se va urmări ca, în cazul fabricării de sortimente cu azotat de amoniu, buncărele de granule de sub site să fie menţinute aproape goale, pentru a se evita aglomerările, iar în cazul unei opriri de mai lungă durată acestea cît şi întreaga instalaţie să fie golite şi curăţate.

Partea din îngrăşămîntul granulat care formează producţia-marfă, după sortare, înainte de a fi trimisă la depozit, se condiţionează, de regulă, prin răcire şi pudrare. Aceste faze se realizează, de asemenea, în condiţii diferite în cazul sortimentelor cu sau fără azotat de amoniu.

Datorită proprietăţii azotatului de amoniu de a-şi schimba forma cristalină, la două limite de temperatură, 84 şi 32°C, care are loc cu degajare de căldură şi schimbare de volum, se impune ca sortimentele de îngrăşăminte care conţin azotat de amoniu să fie răcite sub 32°C pentru ca după condiţionare, în timpul depozitării, să nu aibă loc schimbări fizice în interiorul granulelor care să favorizeze aglomerarea produsului.

Pentru realizarea acestei condiţii, fiecare linie tehnologică este prevăzută cu un răcitor-tambur cu aer direct, care este răcit în prealabil la circa 16°C, pe seama evaporării amoniacului lichid, care se introduce apoi la faza de neutralizare a acidului fosforic. Bilanţul caloric al acestui schimb de energie devine echivalent în raport cu consumul de amoniac necesar în procesul tehnologic de fabricare a sortimentului 23—23—0, în condiţiile atmosferice limită de 29°C şi 70% umiditate relativă.

În cazul producerii fosfatului diamoniacal, temperatura de răcire de 40°C se dovedeşte satisfăcătoare.

După răcire, granulele se pudrează într-un tambur rotativ cu pulbere de diatomită, în proporţie de 2% faţă de produs, şi apoi sînt trimise la depozit.

În scopul realizării unor condiţii optime de protecţia muncii în hala de îngrăşăminte, toate agregatele generatoare de gaze nocive sau praf sînt legate la trei sisteme de aspiraţie diferite. Primul circuit îl formează vasele de neutralizare, unde are loc degajarea de gaze de amoniac, nereacţionate, care sînt reţinute în acid fosforic într-un spălător. Gazele calde din uscător sînt trecute printr-o baterie de cicloane, şi apoi spălate cu o soluţie de acid fosforic, pentru a fi reţinut amoniacul care a fost antrenat datorită descompunerii eventuale a fosfatului amoniacal.

Cel de-al treilea circuit de aspiraţie locală asigură menţinerea în depresiune a tuturor utilajelor de transport, valţuri, site etc. Suspensiile din spălătoare, rezultate din spălarea gazelor, sînt introduse în circuitul tehnologic la vasele de neutralizare.

Secţia de îngrăşăminte are ca anexă depozitul de clorură de potasiu, mecanizat cu un pod rulant cu graifăr şi silozuri de material de pudrare, echipate cu o instalaţie pneumatică pentru încărcare cît şi pentru transportul materialului la secţia de fabricaţie.

Cele două instalaţii de acid fosforic şi îngrăşăminte sînt echipate cu aparatura de măsură şi control necesară pentru

a face posibilă conducerea procesului tehnologic în condiţii optime, avînd o serie de elemente de automatizare, cum ar fi: dozarea produselor, menţinerea constantă a unor parametri tehnologici mai importanţi, sisteme de semnalizare sau interblocare a unor circuite etc., realizate într-un ansamblu unitar, la nivelul limitei de economicitate. Ambele instalaţii au cîte un tablou central la care sînt aduse toate măsurătorile şi comenzile de la distanţă, de unde sînt posibile urmărirea şi conducerea celor mai importanţi parametri ai procesului tehnologic.

De asemenea, la fiecare dintre cele două instalaţii este amenajat cîte un mic laborator în care se execută analizele între faze, cu ajutorul cărora se poate asigura un control complet asupra bunei desfăşurări a proceselor tehnologice.

★

Îngrăşămintele fabricate, de diverse sortimente, se transportă la depozit cu ajutorul a două benzi. Depozitul este format dintr-o construcţie de beton armat, împărţită în compartimente.

Benzile de transport care aduc produsul finit de la fabricaţie sînt montate la partea superioară a depozitului, de-a lungul acestuia, astfel încît, cu ajutorul unor dispozitive de descărcare şi al unor tuburi telescopice, se poate dirija îngrăşămîntul în orice compartiment, funcţie de sortimente.

Din depozit îngrăşămintele se iau cu ajutorul unor maşini cu cupă şi se aduc la pîlniile de încărcare a unor benzi colectoare care alimentează staţia de sortare, ambalare şi expediţie a produselor finite. Aceasta este dimensionată pentru o capacitate mult mai mare faţă de producţia curentă, pentru a se asigura expediţia într-un singur schimb.

Însăcuirea îngrăşămintelor se realizează în agregate de mare capacitate, iar operaţia de încărcare în vagoane este în cea mai mare parte mecanizată, cu ajutorul transportoarelor mobile şi a electrostivuitoarelor.

★

Fabrica de îngrăşăminte este proiectată pentru a asigura dublarea producţiei, respectiv 400 000 t/an îngrăşăminte de diverse sortimente. În scopul asigurării unui ansamblu unitar s-au realizat de la început, la nivelul necesităţilor în dezvoltare, o serie de obiective, cum ar fi: instalaţiile de preparare şi depozitare pentru fosfaţii naturali, construcţia pentru acidul fosforic, depozitul şi staţia de însăcuire şi expediţia îngrăşămintelor etc.

În proiectarea fabricii de îngrăşăminte compuse de la combinatul din Turnu Măgurele s-a ţinut seamă de toate elementele ce ar fi putut contribui în mod favorabil la realizarea în condiţii cît mai economice a acestei unităţi.

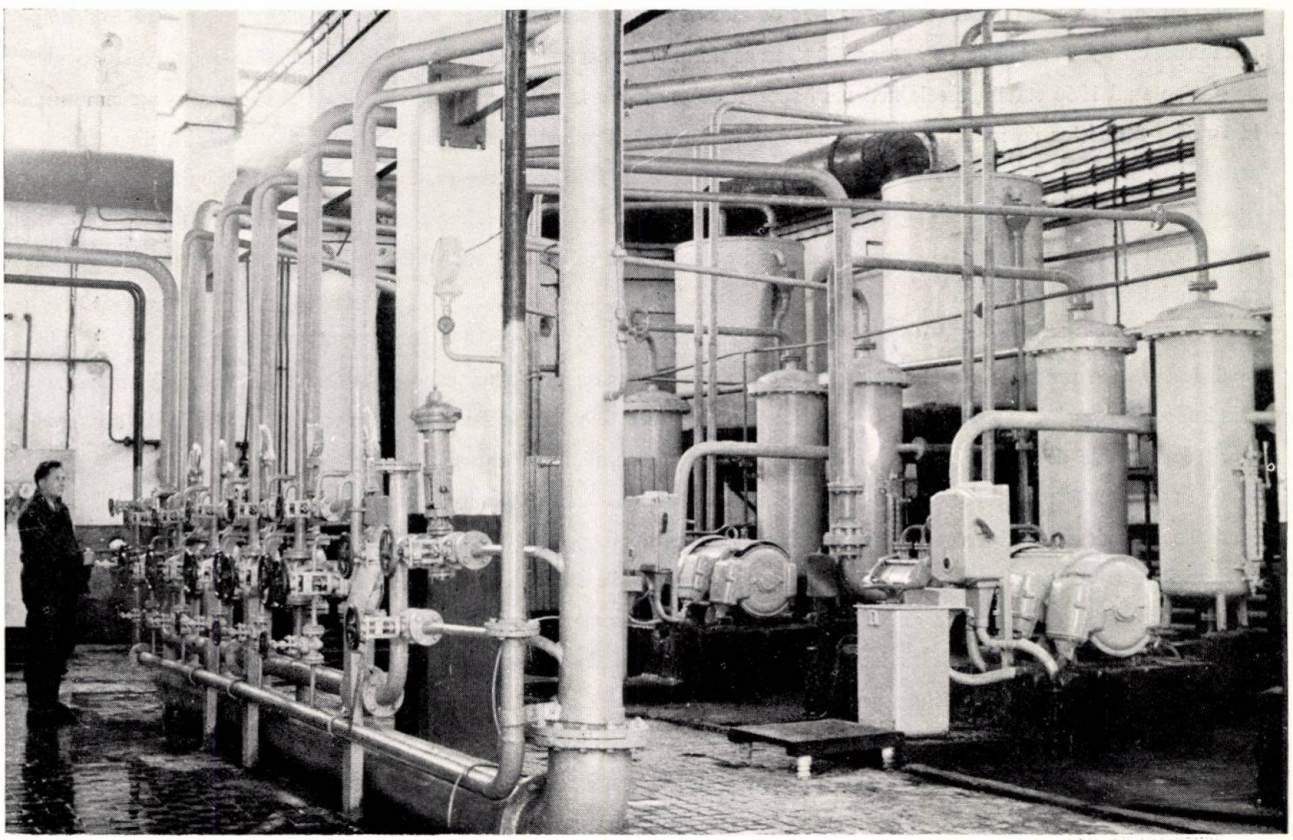
În afara avantajelor create de platforma industrială a combinatului, care au fost evidenţiate în prima parte a acestui articol, pentru fabrica de îngrăşăminte s-a luat în consideraţie o serie de alte elemente specifice, care să contribuie în continuare la creşterea eficienţei economice, dintre care evidenţiem:

— integrarea platformei uzinei cu fabricarea tuturor produselor cu azot necesare fabricării sortimentelor compuse, într-o formă semifabricată;

— realizarea unor instalaţii de mare capacitate, cu posibilităţi de dezvoltare în condiţii economice;

— mecanizarea completă a proceselor de producţie şi asigurarea unui nivel de automatizare optim, ceea ce determină o productivitate ridicată;

— valorificarea subproduselor ca în cazul gazelor cu fluor degajate la fabricarea acidului fosforic.



Instalaţie de lichefiere a clorului din cadrul Uzinelor chimice — Turda.

Din Raportul asupra îndeplinirii planului de stat pe anul 1965 și cu privire la planul de stat pe anul 1966 prezentat de tovarășul Ion Gheorghe Maurer, președintele Consiliului de Miniștri, în ședința Marii Adunări Naționale din 23 decembrie 1965, rezultă că producția globală industrială la sfîrșitul anului trecut, ultimul an al șesenalului, a fost cu circa 13% mai mare decît în anul 1964, depășind prevederile planului cu peste 1,3 miliarde lei. Ca și în anii precedenți, ramurile producătoare de mijloace de producție, hotărîtoare pentru progresul întregii economii, s-au dezvoltat într-un ritm superior celui înregistrat pe ansamblul industriei. Producția de energie electrică a crescut cu 24% față de anul 1964, iar producția de oțel a ajuns la peste 3,4 mil. t.

Producția industriei chimice a crescut cu 22% față de anul 1964, în principal prin intrarea în funcțiune a noi instalații și fabrici în cadrul marilor combinate.

Industria construcțiilor de mașini și-a adus și în anul 1965 contribuția sa la înzestrarea cu tehnică modernă a întregii economii, producția ei acoperind în cea mai mare parte necesitățile actuale de utilaje pentru industria petrolului, minieră, lemnului, cimentului, pentru transporturi și agricultură.

Pe baza dezvoltării industriei producătoare de mijloace de producție, producția industriei ușoare și alimentare a crescut cu circa 10%.

Un factor important al avîntului economiei naționale este mărirea an de an a investițiilor. Fondurile destinate acestui scop în anul 1965 au însumat circa 40,5 miliarde lei, din care circa 22 miliarde lei au fost utilizate pentru dezvoltarea în continuare a industriei.

Planul de stat pe anul 1966 asigură continuarea industrializării socialiste a țării și, în cadrul acesteia, dezvoltarea mai accentuată a industriei producătoare de mijloace de producție, pentru care se prevede un spor de 10,7%, în comparație cu realizările anului 1965.

Ritmuri peste medie sînt prevăzute pentru ramurile care au un rol esențial în dezvoltarea întregii economii naționale și înzestrarea ei cu tehnica modernă: industria energiei electrice, metalurgia, construcțiile de mașini și industria chimică. În cadrul creșterii producției diferitelor ramuri, ritmurile cele mai înalte sînt prevăzute și în planul de stat pe anul 1966 în ramurile pentru care dispunem de o largă bază de materii prime, cum este de exemplu industria chimică, pentru care creșterea producției prevăzută este de aproape 22%. În conformitate cu orientarea stabilită de Congresul al IX-lea al P.C.R., planul de stat pe anul 1966 stabilește cele mai mari sporuri de producție în sectoarele care contribuie la chimizarea agriculturii și la lărgirea resurselor de materii prime pentru industria textilă. Producția de îngrășăminte chimice exprimată în substanță activă va fi în acest an cu aproape 200 000 t mai mare decît în 1965, din care peste trei sferturi îngrășăminte cu azot, iar producția de fibre celulozice va crește cu 74%. În planul pe anul 1966 petrochimia ocupă în continuare locul determinant în creșterea dinamică și structura producției chimice; aceasta se reflectă în sporurile mari prevăzute pentru producția de cauciuc sintetic, materiale plastice, plastifianți și detergenți sintetici.

În ceea ce privește metalurgia neferoasă, producția acesteia va spori cu 18%; acest ritm înalt este determinat în principal de creșterea producției de aluminiu și zinc, pe seama capacităților noilor uzine de la Oradea, Slatina și Copșa Mică. Prin înfăptuirea sarcinilor stabilite în plan, în acest an vor putea fi acoperite din resursele interne aproape 80% din consumul sporit de laminate de cupru, precum și întregul necesar de aluminiu, plumb și zinc.

În anul 1966 se va înfăptui un bogat program de investiții, care va crea, încă de la începutul perioadei noului cincinal, condițiile în vederea lărgirii continue a capacităților de producție, premisă principală în realizarea unor ritmuri susținute de dezvoltare a economiei naționale. În conformitate cu orientările stabilite de Congresul al IX-lea al P.C.R., partea covîrșitoare a investițiilor centralizate din fondurile statului, care însumează în acest an 46,4 miliarde lei, și anume 80%, este destinată dezvoltării și modernizării bazei tehnico-materiale a industriei, agriculturii și transporturilor. Pentru extinderea capacităților de producție și ridicarea gradului de înzestrare tehnică a întreprinderilor existente, precum și pentru începerea construirii de noi unități industriale se alocă în acest an fonduri de circa 25,5 miliarde lei. Din această sumă, aproximativ trei sferturi sînt destinate energeticii, industriei siderurgice, construcțiilor de mașini. O asemenea repartizare a investițiilor asigură promovarea rolului industriei ca ramură conducătoare în economie.

Eugenia Jelescu, Rodica Stoica şi Rodica Bercovici

UNELE ASPECTE ALE SINERGISMELOR AMESTECURILOR DE AGENŢI DE SUPRAFAŢĂ NEIONICI-ANIONICI

Agenţii de suprafaţă neionici, în special cei de tip eteric — alchilfenolpoliglicolieteri, alchilpoliglicolieteri — au domenii largi de utilizare, ca emulgatori, muianţi, detergenţi, dispersanţi.

Aceşti agenţi, obţinuţi prin condensarea alchilfenolilor şi alcoolilor cu oxid de etilenă, avînd formula generală $R-O-(CH_2CH_2O)nH$ şi un conţinut de grupări oxietilenice variind între 2 şi 50, prezintă proprietăţi diferite, în funcţie de raportul hidrofil-lipofil al moleculei, respectiv raportul dintre grupările oxietilenice şi radicalul hidrocarbonat.

Funcţie de numărul grupărilor oxietilenice din moleculă, variază şi indicele HLB, printr-o relaţie liniară.

Alegerea domeniului de utilizare a agenţilor neionici se face în funcţie de raportul hidrofil-lipofil al moleculei, care se exprimă prin indice HLB (balanţa hidrofil-lipofil).

Solubilitatea în apă a agenţilor neionici se datoreşte unui fenomen de hidratare a porţiunii hidrofile a moleculei, prin formare de legături de hidrogen între atomii de oxigen eterici şi moleculele de apă [1, 2]:

$$-H_2C-O-CH_2$$
$$\vdots$$
$$HOH$$

Prin încălzirea soluţiilor diluate de agenţi neionici se produce o deshidratare a moleculei, cauzată de ruperea punţilor de hidrogen, a căror energie de legătură de 7—8 kcal este insuficientă pentru reţinerea moleculelor de apă [3].

Prin deshidratare, agentul neionic devine insolubil în apă, soluţia prezentînd o tulburare maximă, caracteristică fiecărui produs. Temperatura la care se produce această tulburare este denumită « punct de tulburare ». Fenomenul este reversibil, produsul solubilizîndu-se prin răcire.

Punctul de tulburare este proporţional cu gradul de hidrofilie al fiecărui agent neionic.

Agenţii neionici de tip eteric, cu 6—8 grupări oxietilenice în moleculă, avînd în general puncte de tulburare între 50 şi 65°C, folosiţi ca muianţi şi detergenţi la temperaturi cuprinse între 40 şi 60°C, prezintă pericolul insolubilizării pe ţesătură în cazul depăşirii punctului de tulburare.

De aceea, se preferă agenţii neionici cu puncte de tulburare ridicate (peste 75°C) [4].

Creşterea punctului de tulburare se poate realiza prin mărirea gradului de oxietilare, însă aceasta este limitată, deoarece peste un număr de 16—18 grupări oxietilenice activitatea superficială scade. Totodată, lungirea lanţului oxietilenic implică un consum specific crescut de oxid de etilenă/mol de produs hidrofob, ceea ce prezintă dezavantaje economice.

Puncte de tulburare ridicate se mai pot obţine prin adaosuri de acizi [5], săruri de calciu [6], condensare cu acid sulfamic [7], precum şi prin efectele sinergetice pozitive neionici-anionici [5, 8].

Aceste efecte sinergetice, în sensul măririi solubilităţii agenţilor neionici în amestec cu agenţi anionici, se explică, probabil, prin modificarea stării coloidale a soluţiei, ca urmare a schimbării raportului dintre partea molecular dispersă şi partea coloidal dispersă [9, 10].

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele încercărilor efectuate în scopul obţinerii agenţilor neionici de tip eteric (alchilfenolpoliglicolieteri şi alchilpoliglicolieteri) cu puncte de tulburare ridicate, prin amestecuri sinergetice cu agenţi anionici.

Partea experimentală

Agenţii neionici studiaţi au fost: *p*-izooctilfenolul oxietilat cu 6 şi 8 grupări oxietilenice (I-OFET 6 şi I-OFET 8) şi alcoolul lauric oxietilat cu 5 şi 7 grupări oxietilenice (A.L.ET 5 şi A.L.ET 7)

Agenţii anionici folosiţi la obţinerea amestecurilor sinergetice au fost: dodecilbenzensulfonatul de sodiu obţinut din tetramerul propenei (TPBSNa), alchilarilsulfonatul de sodiu în amestec cu alcooli secundari sulfataţi obţinuţi din benzina de cracare termică (detergent românesc tip Alba-Dero) şi alchil-

Tabela 1

CARACTERISTICILE AGENŢILOR NEIONICI FOLOSIŢI LA PREPARAREA AMESTECURILOR SINERGETICE

Agent neionic	Punct de tulburare, °C	Cifră de tulburare, ml sol. 2% fenol	Indice HLB	Tensiune superficială, dyne/cm²	Putere de spumare, cm³ spumă
I-OFET 6	35	9,9	9,9	31,8	50
I-OFET 8	49	13,3	12,9	33,1	150
A.L.ET 5	45	13,8	13,4	31,8	225
A.L.ET 7	59	14,9	14,3	31	200

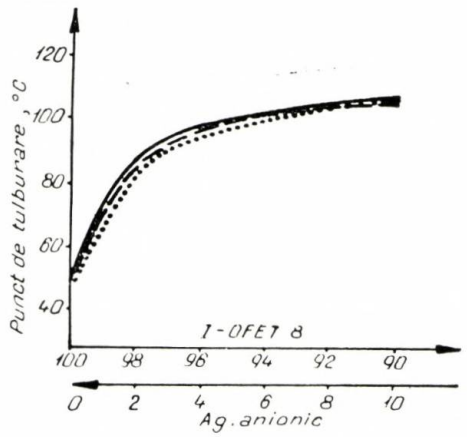


Fig. 1. Variația punctelor de tulburare, funcție de proporția anionic-neionic a amestecurilor sinergetice:
—— amestec I-OFET 8: Alba; — — — amestec I-OFET 8: AASNa; ··· amestec I-OFET 8: TPBSNa.

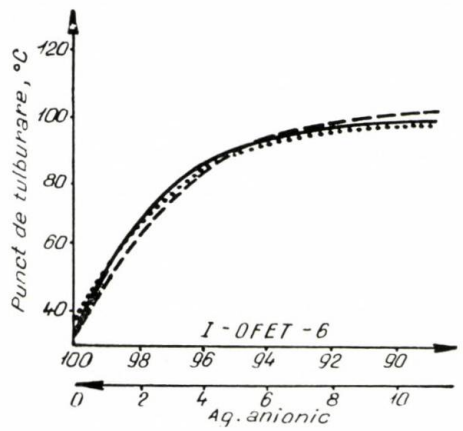


Fig. 2. Variația punctelor de tulburare, funcție de proporția anionic-neionic a amestecurilor sinergetice:
I-OFET 6: Alba; — — — I-OFET 6: AASNa; ··· I-OFET 6: TPBSNa.

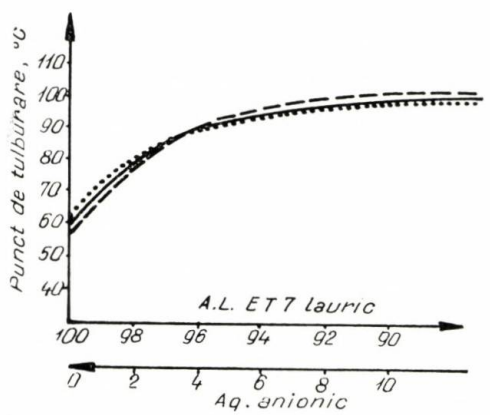


Fig. 3. Variația punctelor de tulburare, funcție de proporția anionic-neionic a amestecurilor sinergetice:
—— A.L.ET 7: Alba; — — — A.L.ET 7: AASNa; ··· A.L.ET 7: TPBSNa.

arilsulfonatul de sodiu (lanț alchilic $C_{11}-C_{13}$) (AASNa). Aceștia s-au utilizat sub formă de substanță activă 100% (liberi de săruri).

Amestecurile sinergetice s-au preparat prin înglobarea agentului anionic în cel neionic (impastare), la temperatura de 70—80°C. Proporțiile de agent anionic față de neionic s-au variat între 1 și 10%.

Evaluarea amestecurilor sinergetice s-a făcut prin determinarea:

— punctului de tulburare;
— cifrei de tulburare;
— indicelui HLB;
— tensiunii superficiale;
— puterii de spumare.

Punctul de tulburare reprezintă temperatura la care o soluție apoasă de 1% agent neionic prezintă o tulburare maximă.

Cifra de tulburare reprezintă ml soluție apoasă de fenol 2% folosiți la titrarea unei soluții de agent neionic în alcool etilic (0,5 g agent în 5 ml alcool etilic) pentru obținerea unei tulburări maxime.

Din cifra de tulburare se calculează indicele HLB cu ajutorul relației HLB = 0,89 A + 1,11, stabilită experimental, în care A este cifra de tulburare [11].

Indicele HLB pentru neionicii cu care s-a lucrat s-a calculat și din conținutul în grupări oxietilenice (din indice de oxidril al produselor neionice se calculează % etilenoxid în greutate), prin formula lui Griffin [3, p. 139] HLB = $E/5$, în care E reprezintă % etilenoxid în greutate.

Tensiunea superficială s-a determinat cu ajutorul tensiometrului Le Conte de Nouy, utilizînd soluții de 0,1% concentrație, la temperatura de 20°C.

Puterea de spumare s-a efectuat conform STAS 5774/58 (principiul metodei Ross-Miles).

Rezultate și discuții

Pentru alegerea amestecului sinergetic neionic-anionic cu punct de tulburare ridicat, s-a experimentat un mare număr de amestecuri pe bază de *p*-izooctilfenol oxietilat, alcool lauric oxietilat și cele trei tipuri de alchilarilsulfonați de sodiu, menționate anterior.

Cele mai multe amestecuri s-au făcut între agenții neionici și detergentul anionic tip Alba, care este un amestec de 70% alchilarilsulfonat de sodiu și 30% alcooli secundari sulfatați, deoarece prezintă un aspect nou de sinergism ternar și este un produs obținut în fabricație curentă, deci avantajos din punct de vedere economic.

În încercările care s-au efectuat utilizînd drept componentă neionică I-OFET 6, I-OFET 8, A.L.ET 5, A.L.ET 7 și componenta anionică AASNa, TPBSNa, variind proporția de anionic între 1 și 10% față de neionic, s-au obținut amestecuri sinergetice cu puncte de tulburare între 80 și 100°C, față de 45—60°C ale agenților neionici menționați.

În cazul amestecurilor sinergetice în care s-a folosit drept componentă anionică detergentul tip Alba (amestec de alchilarilsulfonați de sodiu cu alcooli secundari sulfatați), tot în proporție de 1—10%

Tabela 2

CARACTERISTICILE AMESTECURILOR SINERGETICE DE AGENȚI NEIONICI (TIP ALCHILFENOLPOLIGLICOLIETERI, ALCHILPOLIGLICOLIETERI) și ANIONICI TIP ALBA

Nr. crt.	Componenții amestecului sinergetic	Proporția componenților, % în greutate	Punctul de tulburare, °C	Cifra de tulburare, ml 2% fenol	Indicele HLB	Tens. superficială 0,1%, dyne/cm	Puterea de spumare, cm³ spumă
1	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 100% Alba 0	49	13,3	12,9	33,1	150
2	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 99% Alba 1%	89	13,8	13,4	33	150
3	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 96% Alba 4%	98	14,2	13,8	32,7	180
4	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 94% Alba 6%	98	14,5	13,9	32,6	180
5	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 92% Alba 8%	100	15	14,5	33	156
6	I-OFET 8 : Alba	I-OFET 8 90% Alba 10%	105	17	16,2	33	160
7	I-OFET 6 : Alba	I-OFET 6 100% Alba 0	35	9,9	9,9	31,8	50
8	I-OFET 6 : Alba	I-OFET 6 96% Alba 4%	87	11	10,9	31,7	65
9	I-OFET 6 : Alba	I-OFET 6 94% Alba 6%	89	11,5	11,3	31,4	68
10	I-OFET 6 : Alba	I-OFET 6 90% Alba 10%	95	13	12,6	31	70
11	A.L.ET 7 : Alba	A.L.ET 7 100% Alba 0	59	14,9	14,4	31	200
12	A.L.ET 7 : Alba	A.L.ET 7 96% Alba 4%	96	16	15,3	31,7	200
13	A.L.ET 7 : Alba	A.L.ET 7 94% Alba 6%	98	16,5	15,8	32	210
14	A.L.ET 7 : Alba	A.L.ET 7 90% Alba 10%	102	17,2	16,4	31,7	200
15	A.L.ET 5 : Alba	A.L.ET 5 100% Alba 0	45	13,8	13,4	31,8	225
16	A.L.ET 5 : Alba	A.L.ET 5 96% Alba 4%	88	14,2	13,8	32	250
17	A.L.ET 5 : Alba	A.L.ET 5 94% Alba 6%	95	15	14,5	32	250
18	A.L.ET 5 : Alba	A.L.ET 5 90% Alba 10%	100	16	15,3	32	250

față de neionic, s-au obținut creșteri ale punctului de tulburare între 90 și 100°C.

Față de rezultatele obținute și din considerente economice, s-a ales detergentul tip Alba drept componentă anionică în amestec cu agenții neionici, pentru efecte sinergetice optime. Caracteristicile acestor amestecuri se redau în tabela 2.

Variațiile punctului de tulburare funcție de compoziția procentuală a amestecurilor sinergetice neionice-anionice sînt redate în figurile 1, 2, 3, 4, (curbele pline). Deoarece valorile punctelor de tulburare funcție de compoziția procentuală neionic-anionic în cazurile agenților anionici AASNa și TPBSNa au fost foarte apropiate de cele obținute cu agentul anionic tip

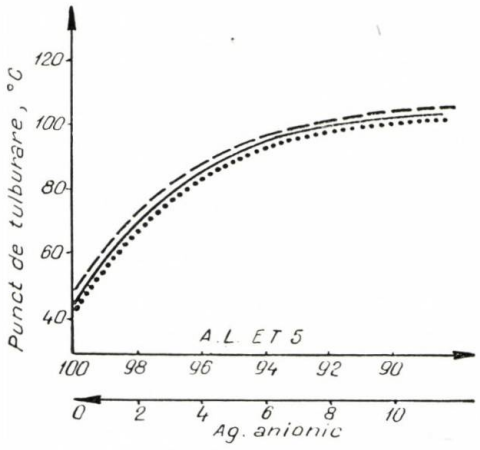


Fig. 4. Variația punctelor de tulburare, funcție de proporția anionic-neionic a amestecurilor sinergetice: —— A.L.ET 5: Alba; — — — A.L.ET 5: AASNa; · · · A.L.ET 5: TPBSNa.

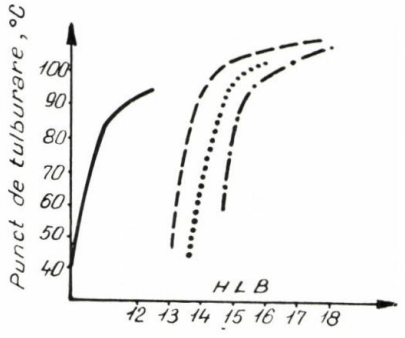


Fig. 5. Variația indicelui HLB, funcție de punctul de tulburare al amestecurilor sinergetice anionic-neionic: —— I-OFET 6: Alba; — — —I-OFET 8: Alba; · · · A.L.ET 5: Alba; — · — A.L.ET 7: Alba.

Alba, aceste valori nu s-au mai prezentat sub formă de tabelă, ci numai sub formă de curbe (fig. 1, 2, 3, 4, curbele întrerupte și punctate).

În figura 5 se redă creșterea indicelui HLB funcție de punctele de tulburare ale amestecurilor sinergetice.

Concluzii

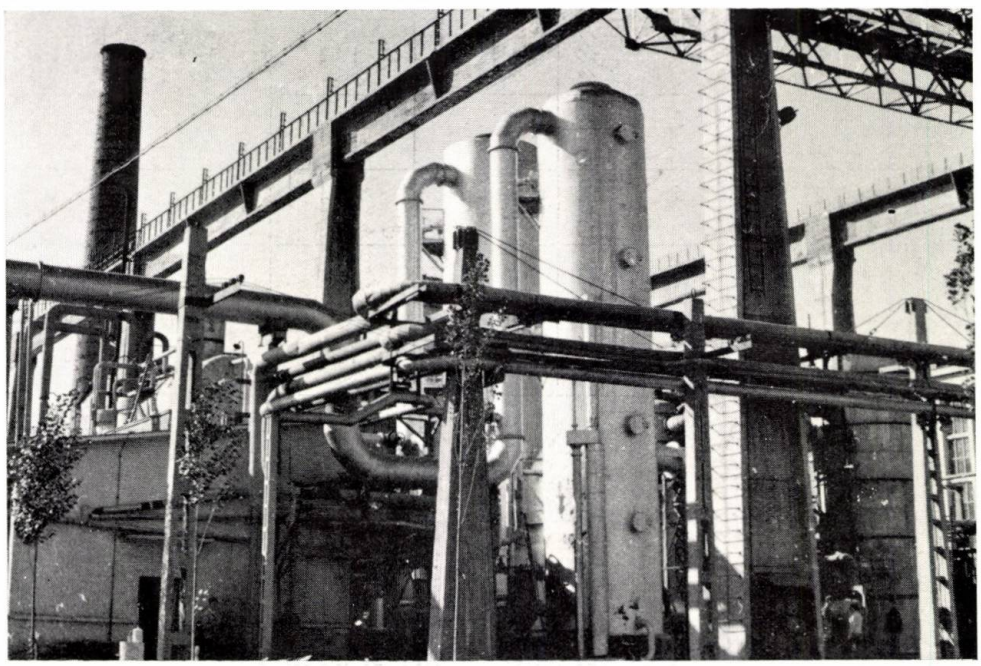
Detergenții neionici uzuali cu puncte de tulburare între 50 și 65°C prin adaosuri de 1—4% agenți anionici își măresc punctele de tulburare peste 90°C.

Mărirea punctului de tulburare (temperatura de deshidratare) al agenților neionici prin adaosuri de agenți anionici oferă posibilitatea folosirii acestora în procesele de înmuiere și spălare.

Amestecurile sinergetice pe bază de agenți neionici cu 6—8 grupări oxietilenice și agenți anionici având puncte de tulburare ridicate, înlocuiesc produșii cu 15—16 grupări oxietilenice în moleculă, prezentînd astfel avantaje economice, prin micșorarea consumului specific de oxid de etilenă per mol de produs hidrofob.

Bibliografie

1. Chwala, A. și Martina, A. În: Mell. Textilberichte **18**, 1937, p. 992.
2. Schick, M. J. În: J.A.O.C.S. **40**, noiemb. 1963, p. 680.
3. Schönfeldt, N. Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1959, p. 91.
4. Stadler, J. și Münster, W. Brevet german nr. 931768. În: C.A. **50**, 1956, 6821*d*.
5. Lamendin, A. În: Chim. Ind., **87**, nr. 2, febr. 1962, p. 242.
6. Schwartz, A. M., Perry, J. W. și Berch, J. Surface active agents and detergents, II, Intersc. Publ. New York, 1958, p. 123.
7. Karabinos, J. V. și Colaric, R. B. În: Soap. Chem. Spec. **38**, nr. 11, noiemb. 1962, p. 50.
8. Barker, G. E. În: J.A.O.C.S. **26**, nr. 5, mai 1949, p. 304.
9. Anastasiu, St. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață, București, Ed. tehnică, 1959, p. 116.
10. Mankowich, A. M. În: J.A.O.C.S. 40, nr. 11, noiemb. 1963, p. 674.
11. Yutaka Tamaka. Second International Congress of surface activity IV, London, 1957, p. 132.



Combinatul chimic Făgăraș — Instalația pentru fabricarea amoniacului.

M. Klang şi D. N. Duinea

CONTRIBUŢII LA STUDIUL OXIDĂRII PARAFINELOR LICHIDE*

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat rezultatele obţinute prin studierea procesului de oxidare a parafinelor lichide în sistem discontinuu, care au stat la baza fixării parametrilor pentru efectuarea lucrării în sistem continuu.

Aparatura în care s-au efectuat operaţiile de oxidare şi saponificare în sistem continuu a fost, de asemenea, descrisă în lucrarea menţionată [1]. Pentru executarea tuturor fazelor principale ale procesului în sistem continuu, aparatura indicată a fost completată cu o instalaţie-pilot continuă de tratament termic, arătată în figura 1.

Soluţia apoasă de săpun brut care iese continuu din separatoarele respective este formată aproximativ din componentele următoare: săpunuri ale acizilor graşi normali cu formula generală ($R-COONa$), esteri ai acizilor cu structura normală ($RCOOR'$), săpunuri ale oxiacizilor $\left(R\begin{smallmatrix}OH\\COONa\end{smallmatrix}\right)$, săpunuri ale esterilor acizi $\left(R\begin{smallmatrix}COOR'\\COONa\end{smallmatrix}\right)$, esteri alcooli $\left(R\begin{smallmatrix}OH\\COOR'\end{smallmatrix}\right)$, esteri dubli $\left(R\begin{smallmatrix}COOR'\\COOR''\end{smallmatrix}\right)$, lactone $\left(R\begin{smallmatrix}O\\|\\CO\end{smallmatrix}\right)$, lactide $\left(R\begin{smallmatrix}O---CO\\CO---O\end{smallmatrix}R'\right)$, estolizi $NaOOC-R-O-(CO-R-O)_n-CO-R'-OH$, parafină nereacţionată dispersată micelar în masa de săpun, alcooli graşi normali ($R-OH$), săpunuri ale cetoacizilor $\left(R\begin{smallmatrix}CO-R'\\COONa\end{smallmatrix}\right)$, aldehide ($R-CHO$), cetone $\left(\begin{smallmatrix}R\\R'\end{smallmatrix}\!\!>CO\right)$, hidroxid de sodiu în exces etc.

Acest amestec foarte complex, în care o parte din componente sînt solubile în apă, iar altă parte insolubile în apă, dar dispersate micelar în soluţie apoasă de săpunuri, alimentează continuu instalaţia de tratament termic (fig. 1).

Cuptorul de tratament termic este compus dintr-o serpentină *3*, cu lungimea de 12 m, cufundată într-o baie de săruri topite *4*. Temperatura din baia de săruri este determinată cu ajutorul termometrului *5*. Încălzirea cuptorului de tratament termic se face cu gaze naturale. La temperatura de 350—400°C soluţia de săpun se evaporă instantaneu, astfel că, dintr-un anumit punct al serpentinei, prin aceasta circulă săpun topit puternic alcalin în contact cu vapori de apă supraîncălziţi la presiunea de circa 5 at.

Soluţia de săpun din vasul de alimentare *1* încălzită cu ajutorul unei serpentine cu abur este introdusă cu ajutorul unei pompe *2* în cuptorul de tratament termic aflat la temperatura de regim de 350—400°C. O parte din soluţia de săpun poate fi înapoiată în vasul de alimentare *1*, în scopul reglării debitului soluţiei de săpun.

În serpentina cuptorului, sub acţiunea condiţiilor extrem de severe de tratament termic, au loc reacţii chimice importante, care condiţionează cantitatea şi calitatea acizilor graşi obţinuţi. Într-adevăr, în această porţiune a instalaţiei au loc scindarea esterilor simpli, a esterilor acizi, saponificarea noilor acizi care se formează prin scindare, deshidratarea oxiacizilor cu formare de acizi nesaturaţi, scindarea lactonelor, lactidelor etc.

Masa de reacţie aflată sub formă de topitură ajunge la capătul serpentinei şi debuşează în camera de expansiune *6* menţinută la temperatura de 350°C prin încălzire electrică. Măsurarea şi reglarea temperaturii din pereţii camerei de detentă se fac cu ajutorul termometrului de contact *7*, iar temperatura săpunului topit se determină cu ajutorul termometrului *8*.

În momentul pătrunderii în camera de expansiune, aflată la presiunea atmosferică, vaporii de apă supraîncălziţi se separă brusc de topitura de săpun şi ies pe la partea superioară a instalaţiei, antrenînd cu ei cea mai mare parte din substanţele nesaponificabile (nes. II) formate din: parafine nereacţionate, alcooli, aldehide, cetone etc. Pe la partea inferioară a camerei este evacuată topitura de săpun (săpunul şnec), care este dizolvat imediat în apă, obţinîndu-se cleiul de săpun.

Scindarea cleiului de săpun s-a executat discontinuu prin tratarea cu acid sulfuric 1 : 1 pînă la pH ~ 4 şi fierberea în continuare timp de o oră, la temperatura de 80—90°C, în vase emailate.

Pentru determinarea precisă a randamentului, acizii bruţi au fost extraşi cu benzen, soluţia benzenică fiind spălată cu apă pentru îndepărtarea aciditaţii minerale şi a sulfatului de sodiu (indicator $BaCl_2$), iar dizolvantul a fost îndepărtat prin distilare. Cu ocazia distilării benzenului s-au îndepărtat şi urmele de apă sub formă de azeotrop benzen/apă.

* Nota II.

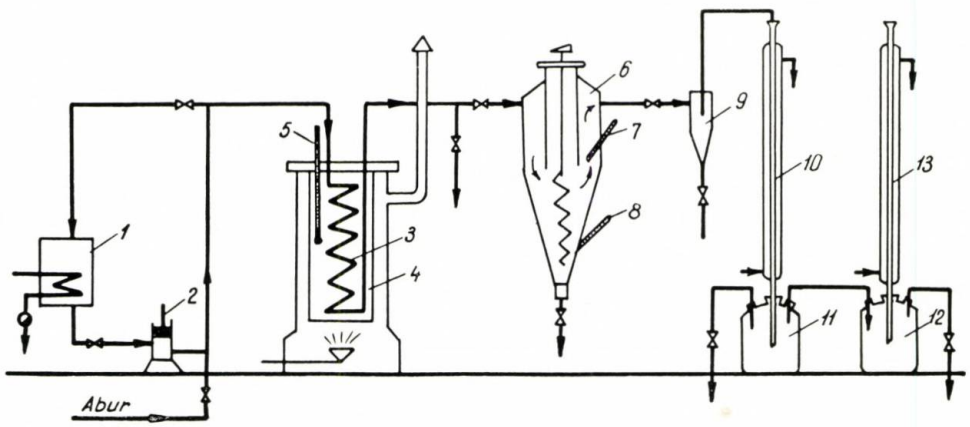


Fig. 1.

Distilarea acizilor graşi bruţi s-a făcut discontinuu în instalaţia din figura 2 sub un vacuum de 10 mm col. Hg, obţinîndu-se următoarele fracţiuni:

Fracţiunea I, corespunzătoare acizilor C_5-C_9, a distilat pînă la temperatura de 145°C.

Fracţiunea II, corespunzătoare acizilor $C_{10}-C_{14}$, a distilat în intervalul de temperatură 146–195°C.

Fracţiunea III, corespunzătoare acizilor $C_{15}-C_{18}$, a distilat în intervalul de temperatură 196–228°C.

Fracţiunea IV, corespunzătoare acizilor $C_{19}-C_{22}$, a distilat în intervalul de temperatură 229–258°C.

Ceea ce a rămas în blazul de distilare, după atingerea temperaturii de 258°C, a fost considerat reziduu de distilare.

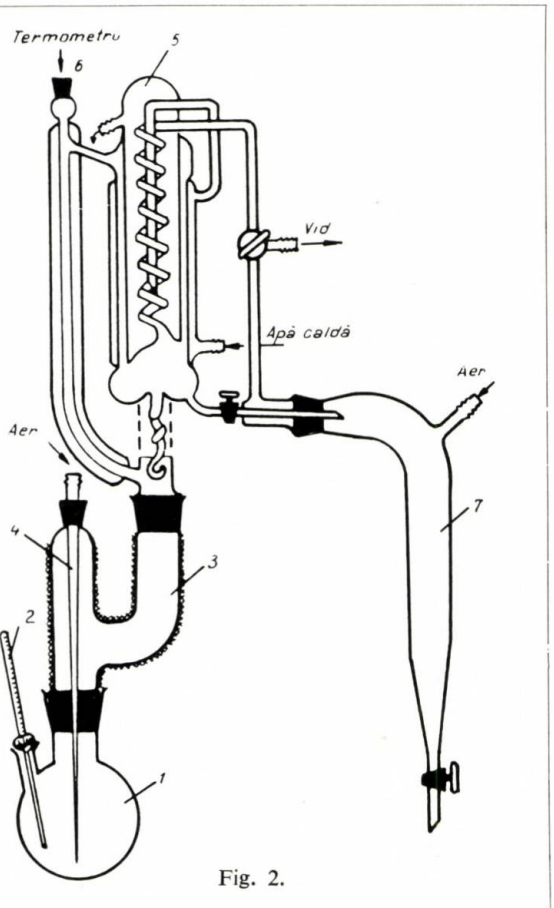


Fig. 2.

Aşa cum rezultă din figura 2, instalaţia de distilare este compusă din următoarele părţi: blazul de distilare *1*, termometrul pentru determinarea temperaturii în blaz *2*, dispozitivul Claisen cu rol de deflegmator *3*, capilară pentru admiterea aerului sau gazului inert necesar reglării fierberii şi antrenării fracţiunilor grele *4*, capul de coloană de rectificare *5*, termometrul pentru determinarea temperaturii vaporilor *6* şi colectorul de fracţiuni *7*.

Din încercările efectuate în sistem discontinuu s-a tras concluzia că cei mai importanţi parametri ai procesului de oxidare sînt:

1. Gradul de conversie (măsurat prin indicele de aciditate al parafinei oxidate), mgKOH/g.

2. Temperatura de oxidare, °C.

3. Debitul de aer, Nl/min sau Nl/h. kg.

Ca o consecinţă a variaţiei acestor parametri independenţi în sistem continuu s-au determinat prin experienţe valorile următorilor parametri condiţionaţi:

1. Debitul de alimentare cu parafină, g/h.

2. Debitul de alimentare cu soluţie de NaOH 5%, g/h.

3. Productivitatea variantei, g acizi din săpun brut/h.

4. Conversia în acizi bruţi raportaţi la parafină, %.

5. Randamentele de distilare, %.

6. Caracteristicile produselor intermediare şi ale fracţiunilor de acizi distilaţi.

Pentru determinarea influenţei parametrilor menţionaţi asupra procesului de oxidare în sistem continuu şi asupra calităţii acizilor rezultaţi, s-au efectuat opt variante de oxidare în diferite condiţii, ale căror rezultate sînt indicate în tabelele 1 şi 2.

Din analiza rezultatelor prezentate în aceste tabele se desprind următoarele:

1. Oxidarea parafinelor lichide către acizi graşi poate avea loc pînă la conversii foarte înaintate. Cercetătorii sovietici au condus procesul de oxidare a parafinelor lichide în sistem discontinuu pînă la I.A. = 70 mg KOH/g, iar în sistem continuu au indicat ca cel mai favorabil gradul de conversie de 3 mg KOH/g.

În încercările noastre atît în sistem discontinuu, cît şi continuu procesul de oxidare a fost adus pînă la valoarea de 25 mg KOH/g a indicelui de aciditate

Tabela 1

VARIAȚIA CARACTERISTICILOR DE PREPARARE A ACIZILOR GRAȘI BRUȚI REZULTAȚI PRIN OXIDAREA PARAFINELOR LICHIDE

Nr. crt.	Caracteristicile procesului de oxidare								Caracteristicile săpunului brut			Productiv. variantei	Caracteristicile acizilor din săpunul brut						
	I.A. al paraf., mgKOH/g	Toxic., °C	Q aer, Nl/min	Q paraf., g/h	Q NaOH 5%, g/h	Cantit. de paraf. cons. în proces, g	Cantit. de NaOH 5% cons. în proces, g	Cantit. de sol. de săpun rezultat din proces, g	Alc., %	Conc. în acizi, %	Conv. în săp. rap. parafină, %	Acizi din săpun brut, g/h	Conv. în acizi din săpun brut rap. paraf., %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod, g%	I. OH, mgKOH/g	Nes., %
1	3	120	1,0	360	20	53 200	2 950	3 166	2,80	7,4	5,94	1,54	0,43	101,9	157,0	55,1	5,7	14,6	28,7
2	3	140	1,0	600	80	47 945	6 350	7 230	1,80	12,8	15,14	11,15	1,86	100,0	150,1	50,1	6,8	11,1	31,0
3	3	140	1,5	640	95	27 850	4 195	4 680	2,30	9,5	19,10	12,29	1,92	100,7	156,0	55,3	5,9	9,3	28,6
4	5	140	1,0	450	100	13 850	2 985	3 340	1,90	10,9	24,20	12,64	2,73	127,0	185,4	58,4	7,2	9,1	29,2
5	8	140	1,0	400	120	10 710	3 180	3 580	1,70	11,5	35,80	15,36	3,84	126,0	188,9	62,9	7,8	10,2	29,3
6	15	140	1,0	250	150	7 790	4 540	5 030	2,10	10,5	64,70	16,85	6,78	124,0	184,3	60,3	8,2	7,9	28,5
7	25	120	1,0	100	60	8 090	4 825	5 290	1,69	8,69	65,50	5,66	5,68	132,0	187,5	55,5	5,8	9,2	29,6
8	25	140	1,0	180	200	6 000	6 580	7 240	2,68	9,00	120,60	19,63	10,88	134,5	208,0	73,5	7,9	11,5	30,9

Nr. crt.	Condițiile de tratament termic				Caract. săpunului tratat termic			Caract. acizilor din săpunul tratat termic (acizii bruți)						Nes., %
	T. serp., °C	T. expans., °C	Timp de tratam., min	Cantit. de sol. de săpun rezultat, g	Alc., %	Conc. în acizi, %	Conv. în sol. de săpun rap. la paraf., %	Conv. în acizi rap. la paraf., %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod, g %	I.OH, mgKOH/g	
1	350	350	120	3 350	1,10	4,20	6,29	0,27	221,2	237,9	9,41	18,8	9,8	6,4
2	350	350	120	10 500	0,70	5,00	21,90	1,10	207,0	229,0	22,0	19,8	7,4	6,6
3	350	350	120	7 350	0,90	3,95	30,00	1,19	239,4	265,7	26,3	19,7	6,3	6,2
4	350	350	120	6 300	1,12	3,60	45,50	1,64	246,6	261,3	14,7	17,6	6,4	6,7
5	350	350	120	6 050	1,30	4,15	58,40	2,43	233,0	256,9	23,9	19,8	7,2	6,0
6	350	350	120	8 650	1,05	3,85	110,80	4,27	242,4	267,7	25,3	20,2	5,7	6,2
7	350	350	120	8 750	0,89	3,10	108,20	3,36	221,6	236,5	15,1	18,6	6,2	5,9
8	350	350	120	10 050	1,50	3,90	166,80	6,52	230,0	252,6	22,6	20,1	6,7	6,1

Tabela 2

DISTILAREA ACIZILOR BRUȚI

Nr. crt.	Fracțiunea C_5-C_9						Fracțiunea $C_{10}-C_{14}$						Fracțiunea $C_{15}-C_{18}$					
	Rand. rap. la ac. bruți, %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod, g %	Nc %	Rand. rap. la ac. bruți, %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g,	I.E., mgKOH/g	I. iod, g %	Nes., %	Rand. rap. la ac. bruți, %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod, g %	Nes., %
1	12,1	378,6	387,1	8,5	5,2	1,2	20,4	287,3	297,5	10,2	8,2	2,0	17,1	224,4	244,3	19,9	10,6	4,0
2	12,6	327,8	342,4	14,6	6,8	1,7	20,4	271,2	293,4	22,0	8,7	3,2	18,5	218,6	240,9	22,4	11,8	4,2
3	13,2	372,0	388,8	16,8	7,1	1,4	19,2	284,1	302,5	18,4	9,4	2,1	16,7	220,1	250,5	30,4	11,2	5,1
4	14,2	388,3	403,7	15,4	5,4	2,3	20,7	274,9	299,6	24,7	7,9	4,1	19,7	217,9	239,5	21,6	10,1	4,6
5	14,9	362,5	380,8	18,3	6,7	1,9	20,2	280,3	302,4	22,1	9,4	2,7	19,5	217,8	249,9	32,1	12,4	4,1
6	16,5	372,8	383,4	10,6	7,2	1,7	20,0	267,0	293,1	26,1	10,1	1,6	17,3	227,0	246,5	19,5	13,6	4,3
7	12,8	375,7	393,5	17,8	6,5	1,9	19,8	276,0	298,5	22,5	9,0	2,6	18,1	218,0	248,5	20,5	12,9	4,9
8	17,5	379,0	395,2	16,2	5,8	2,0	19,0	287,0	303,3	16,3	8,7	2,4	18,4	229,2	246,9	17,7	11,5	4,7

Nr. crt.	Fracțiunea $C_{19}-C_{22}$						Reziduuri						Rezultate distilate recalculate			Rezultate raportate la totai distilat, %			
	Rand. rap. la ac. bruți, %	I.A., mgKOH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod., g %	Nes., %	Rand. rap. la ac. bruți, %	IA., mgK.OH/g	I.S., mgKOH/g	I.E., mgKOH/g	I. iod, g %	Nes., %	Pierd. la distilare, %	Total dist. C_5-C_{18} %	Total distilat, %	C_5-C_9	$C_{10}-C_{14}$	$C_{15}-C_{18}$	$C_{19}-C_{22}$
1	9,0	196,2	220,4	24,2	21,3	7,9	38,1	99,8	133,3	33,5	31,2	10,7	3,3	49,6	58,6	20,7	34,8	29,2	15,3
2	10,0	194,1	219,4	25,3	22,7	7,6	35,9	94,8	147,6	52,8	32,6	10,1	2,6	51,5	61,5	20,5	33,2	30,1	16,2
3	12,1	198,7	227,5	28,8	24,3	8,2	38,0	118,0	154,2	36,2	32,3	9,4	0,8	49,1	61,2	21,5	31,4	27,3	19,8
4	10,4	185,0	216,5	31,5	23,9	7,1	31,0	125,7	167,2	41,5	33,6	9,9	3,0	54,6	65,0	21,8	31,9	30,3	16,0
5	14,0	182,2	228,5	46,3	23,8	6,2	33,2	72,3	103,8	31,5	33,1	10,3	0,8	54,6	66,0	22,6	30,6	29,5	17,3
6	14,5	187,4	213,3	25,9	21,7	8,6	30,3	69,9	122,0	52,1	30,2	10,2	1,4	53,8	68,3	24,1	29,3	25,3	21,3
7	14,8	169,7	204,0	30,7	22,6	9,2	32,1	87,8	145,5	57,7	29,5	10,3	2,4	50,7	65,5	19,5	30,2	27,7	22,6
8	16,3	188,0	218,0	30,0	26,4	9,7	26,0	81,5	137,2	55,7	33,4	11,4	2,8	54,9	71,2	24,6	26,7	25,9	22,8

Tabela 3

VALORILE PARAMETRILOR CONDIȚIONAȚI ÎN FUNCȚIE DE VARIAȚIA GRADULUI DE CONVERSIE

Gradul de conversie, mg KOH/g	Timpul de oxid. pînă la convers. respect., min	Debitul de paraf., g/h	Debitul de sol. 5% de NaOH, g/h	Productiv. variantei acizi din săp. brut, g/h	Conversia în acizi bruți rap. la paraf., %	Randamentele de distilare				
						Total distil. C_5-C_{22} %	Rand. rap. la total distilat, %			
							C_5-C_9	$C_{10}-C_{14}$	$C_{15}-C_{18}$	$C_{19}-C_{22}$
3	50	600	80	11,16	1,10	61,5	20,5	33,2	30,1	16,2
5	85	450	100	11,82	1,64	65,0	21,8	31,9	30,3	16,0
8	135	400	120	15,36	2,43	66,0	22,6	30,6	29,5	17,3
15	205	250	150	16,85	4,27	68,3	24,1	29,3	25,3	21,3
25	300	180	200	19,63	6,52	71,2	24,6	26,7	25,9	22,8

al produsului oxidat, deoarece peste această valoare timpii de contact crescînd scad valorile debitelor de alimentare cu parafină și NaOH la cifre greu de dozat în instalația mică de laborator iar, în același timp, are loc oxidarea în continuare a acizilor primari, cu formarea unor produși nevalorificabili cu funcțiuni multiple, ceea ce confirmă și literatura de specialitate [4, 5].

2. Prin variația gradului de conversie de la I.A. = 3 mg KOH/g la I.A. = 25 mg KOH/g, la temperatura de 140°C și debitul de aer de 1 Nl/min (respectiv 150 Nl/h.kg) s-au obținut pentru parametrii condiționați valorile din tabela 3.

Analizînd rezultatele prezentate în această tabelă se observă că, o dată cu creșterea gradului de conversie de la 3 la 25 mg KOH/g (tabela 3, col. 1), a scăzut debitul de alimentare cu parafină de la 600 la 180 g/h (tabela 3, col. 3) și a crescut debitul de alimentare cu soluție 5% de NaOH de la 80 la 200 g/h (tabela 3, col. 4). Această situație s-a datorat măririi timpului de reacție de la 50 la 300 min (tabela 3, col. 2), fapt care influențează direct și conversia în acizi bruți (tabela 3, col. 6), care crește de la 1,10 la 6,52%.

Comparînd productivitățile celor cinci variante din tabela 3 cu conversiile respective se constată că, în timp ce productivitățile cresc de la 11,16 la 19,63 g/h (adică cu 76%), conversiile cresc de la 1,10 la 6,52% (adică 492,7%). Această creștere mai mică a productivităților se datorește faptului că timpii de oxidare pentru realizarea conversiilor respective cresc și ei foarte mult, de la 50 la 300 min (adică de 6 ori).

Economicitatea variantei cu grad de conversie 25 mg KOH/g constă nu atît în cantitatea mai mare de acizi produși în unitatea de timp, cît în faptul că aceeași cantitate de acizi se obține dintr-o cantitate mult mai mică de parafină circulată prin instalație. Această circulație de parafină, de 3,3 ori mai mică decît în cazul variantei cu I. A. = 3 mg KOH/g, duce la economii importante de utilități. La acest avantaj se adaugă și faptul că productivitatea instalației, în cazul variantei *5*, este totuși cu 76% mai mare decît a variantei *1*.

Din datele prezentate în tabela 3 (col. 7—11) privind randamentele procesului de distilare a acizilor bruți proveniți din cele cinci variante de oxidare, se trag următoarele concluzii:

a. Cantitatea de total distilat (C_5-C_{22}) a crescut cu gradul de conversie de la 61,5 la 71,2%.

b. Cantitatea de acizi C_5-C_9 a crescut cu gradul de conversie de la 20,5 la 24,5%.

c. Cantitatea de acizi $C_{10}-C_{18}$ a scăzut de la 63,3 la 52,6%. Această scădere a fost mai mare la fracțiunea $C_{10}-C_{14}$ (6,5%), în timp ce la fracțiunea $C_{15}-C_{18}$ a scăzut numai cu 4,2%.

d. Fracțiunea $C_{19}-C_{22}$ a crescut cu gradul de conversie de la 16,2 la 22,8%.

e. Caracteristicile calitative ale acizilor bruți și ale fracțiunilor distilate obținute din toate cele cinci variante prezintă valori asemănătoare.

f. Comparînd valorile obținute pentru indicii de iod și hidroxil la acizii separați din săpunurile brute, cu aceleași valori obținute la acizii din săpunurile tratate termic (tabela 1, col. 18, 19, 32 și 33), se constată următoarele:

— valorile indicelui de iod cresc de la circa 7,5 la circa 19,0 g %;

— valorile indicelui de hidroxil scad de la circa 11,0 la circa 7,0 mg KOH/g;

— aceste caracteristici pe care le prezintă toate variantele studiate arată că în procesul de tratament termic au loc deshidratări ale unor oxiacizi, cu formare de acizi nesaturați.

3. Comparînd rezultatele variantelor *1* și *2* din tabelele 1 și 2, în care s-a supus oxidării parafină lichidă la același grad de conversie (3 mg KOH/g), cu același debit de aer de 1 Nl/min, dar la două temperaturi diferite, 120 și 140°C, s-au făcut următoarele constatări:

Prin mărirea temperaturii de oxidare cu 20°C, de la 120 la 140°C, restul condițiilor fiind identice, viteza de oxidare a crescut foarte mult, ceea ce a provocat mărirea debitului de alimentare cu parafină de la 360 la 600 g/h (tabela 1, col. 5).

Cantitatea de NaOH 5% folosită pentru saponificare a fost de patru ori mai mare datorită, pe de o parte, dublării debitului de parafină și, pe de altă parte, măririi conversiei de la 0,43 la 1,86% (tabela 1, col. 14).

Parametrul condiționat, unde se observă clar influența foarte mare pe care o are temperatura asupra procesului de oxidare, este productivitatea variantei. Pentru varianta oxidată la 120°C, productivitatea a fost de 1,54 g/h acizi din săpun brut, iar pentru varianta oxidată la 140°C productivitatea a fost de 11,15 g/h acizi din săpun brut.

Caracteristicile acizilor din săpunul brut, ale acizilor după tratament termic și ale fracțiunilor distilate sînt sensibil identice, de asemenea și randamentele de distilare ale fracțiunilor.

Aceleași considerații desprinse din analizarea rezultatelor variantelor *1* și *2* din tabela 1 sînt valabile și

pentru variantele *7* și *8* din aceeași tabelă, oxidate la gradul de conversie 25 mg KOH/g și la temperaturile de 120 și 140°C.

4. În vederea determinării influenței debitului de aer s-au executat două oxidări (variantele *2* și *3* din tabela 1) în următoarele condiții: gradul de conversie 3 mg KOH/g, temperatura de oxidare 140°C și debitele de aer 1,0 Nl/min, respectiv 1,5 Nl/min (corespunzător la 150 Nl/h.kg și 225 Nl/h.kg).

Din compararea rezultatelor acestor două variante s-au tras următoarele concluzii: prin mărirea debitului de alimentare cu aer s-a observat o oarecare mărire a vitezei de oxidare, ceea ce a dus, pentru menținerea gradului de conversie de 3 mg KOH/g, la mărirea debitului de alimentare cu parafină de la 600 la 640 g/h, precum și la mărirea debitului de alimentare cu NaOH 5% de la 80 la 95 g/h.

Productivitatea și conversia în acizi din săpun brut sînt, de asemenea, mai mari în cazul variantei *3*, și anume: productivitatea 12,29, față de 11,15 g/h, iar conversia 1,92 față de 1,86%.

Creșterea valorilor acestor parametri sînt totuși destul de mici, astfel încît nu justifică mărirea debitului de aer cu 50%.

În vederea valorificării acizilor rezultați prin oxidarea parafinelor lichide s-au făcut încercări de folosire a lor la fabricarea săpunului. Încercările au avut loc la fabrica de săpunuri „Stela", iar acizii sintetici respectivi au fost folosiți în buchetul de grăsimi în proporție de 12—15% cu rezultate bune.

Fracțiunea C_5—C_{18} rezultată din distilarea acizilor bruți a fost redusă cu hidrogen, sub presiune, în prezență de catalizatori de hidrogenare, la alcooli bruți, care prin distilare au dat fracțiunile și caracteristicile indicate în tabela 4.

În vederea efectuării reducerii, fracțiunea respectivă a fost esterificată în prealabil cu alcool *n*-butilic.

Procesul de reducere la alcooli a avut loc într-o autoclavă, sub agitare, în condițiile următoare: presiunea 250—280 at, temperatura 300°C, catalizator 5% cromit de cupru.

Tabela 4

RANDAMENTELE DE DISTILARE ALE ALCOOLILOR BRUȚI REZULTAȚI PRIN REDUCEREA ACIZILOR C_5—C_{18}

Fracțiunea	Randamentul, %	I·OH determinat, mg KOH/g	I·OH teoretic, mg KOH/g
C_5-C_7	6,26	548,0	550
C_8-C_{10}	11,27	396,0	392
$C_{11}-C_{14}$	53,20	294,0	292
$C_{15}-C_{18}$	19,52	227,0	232
Reziduuri	5,10	62,0	—
Pierderi	4,65	—	—

Concluzii

Din lucrarea prezentată rezultă că pentru fabricarea acizilor grași sintetici se poate utiliza ca materie primă și parafina lichidă care va rezulta prin deparafinarea motorinelor.

Întregul proces tehnologic poate fi dus în sistem continuu, urmînd ca în faza de oxidare acizii să fie scoși din mediul de reacție pe măsura formării lor pentru evitarea reacțiilor nedorite.

Procesul de oxidare are loc la un grad de conversie destul de ridicat (I. A. = 25 mg KOH/g), ceea ce duce la o productivitate mărită a instalației în comparație cu datele publicate în literatura străină de specialitate. Acest fapt contribuie, de asemenea, la rentabilitatea procedeului.

Calitatea acizilor distilați îi face corespunzători pentru aceleași scopuri ca și cei rezultați prin oxidarea parafinelor solide. Într-adevăr, pot fi utilizați ca atare la fabricarea săpunurilor, a stabilizatorilor pentru materiale plastice, a unsorilor consistente, sau, prin reducere, pot fi transformați în alcooli grași, cu utilizări în fabricarea plastifianților și detergenților.

Prin găsirea posibilităților de valorificare a parafinelor lichide se măresc avantajele de intrare cît mai repede în funcțiune a instalației pentru îmbunătățirea calității motorinelor (aducție cu uree sau separare prin site moleculare).

Lucrarea prezentată a fost executată în fază-pilot de laborator și pune la dispoziția proiectanților date suficiente pentru proiectarea unei instalații industriale.

Fabrica SIN — București

Maria Panaitescu și Edith Paltin

PRODUSE DE CONDENSARE A HEXACLORCICLOPENTADIENEI UTILIZATE CA PLASTIFIANȚI IGNIFUGI

Ignifugarea materialelor plastice este o problemă foarte actuală, mai ales în ceea ce privește folosirea acestora în construcții, în tehnică, pentru calaj, ca înlocuitoare de metale, de piele și ca bunuri de larg consum.

Unele macromolecule sînt greu combustibile, ca de exemplu policlorura de vinil, datorită conținutului de clor în moleculă. Adăugarea unor auxiliari de prelucrare, cum sînt, de exemplu, plastifianții uzuali, le micșorează mult rezistența la foc.

Plastifianții sînt compuși chimici care se aprind ușor, deoarece sub acțiunea unei călduri intense se degradează și formează o serie de substanțe volatile. Atunci cînd temperatura a atins punctul de ardere a produșilor volatili aceștia se pot autoaprinde.

Flacăra este o reacție rapidă a unor radicali liberi care reacționează în lanț cu oxigenul din aer:

$$OH^{\odot} + CO \rightarrow CO_2 + H^{\odot} \qquad (a)$$

$$H^{\odot} + O_2 \rightarrow OH^{\odot} + O^{\odot} \qquad (b)$$

Acești radicali sînt capabili a iniția un șir lung de reacții, care favorizează formarea unei călduri intense și descompunerea chiar și a rășinii inițiale.

Pentru ignifugarea materialelor plastice se folosesc unele grupe de agenți de ignifugare, dintre care menționăm:

a. Produse pe bază de compuși ai stibiului. Derivații stibiului sînt indicați mai ales pentru ignifugarea unor produse care, prin degradare, degajă clor, cum sînt polimerii și copolimerii policlorurii de vinil. Oxidul de stibiu prezintă inconvenientul de a conferi opacitate și colorație produselor prelucrate. Se recomandă trifenilstibiul, care prezintă o bună rezistență la foc, fără a influența transparența produselor.

b. Produse ce conțin fosfor. Sînt indicați plastifianți monomeri pe bază de fosfor. Compușii fosforului sînt considerați întîrzietori (retarderi) ai aprinderii.

Esterii *o*-fosforici sînt neinflamabili și utilizați larg ca plastifianți ai PVC.

c. Produse care conțin halogen. Sînt cunoscute și utilizate ca ignifuganți în plastifierea macromoleculelor, parafinele clorurate. Se indică în utilizări speciale derivați ai acidului clorendic cu conținut mare de clor în moleculă, cu adaosul unor cantități mici de compuși de stibiu.

Studiile realizate cu produși halogenați au arătat că bromurile sînt mult mai eficace decît clorurile.

d. Efectul aditiv în ignifugare se realizează cel mai bine cînd în aceeași moleculă se află și atomi de fosfor și de halogen. Este cunoscut fosfatul de tricloretilenă.

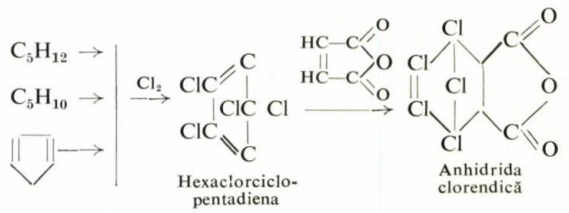
Unii esteri organo-fosforici cu clor în moleculă și structură de polimer sînt adăugați cu efecte plastifiante la polistiren, poliolefine, rășini fenolice, acrilice, epoxidice, poliesteri. Astfel tri-(2,3-dibrompropil)-fosfatul este indicat pentru polistiren, acetat de celuloză; polihalofenilfosfații și alchilhalogenurile fosforice sînt utilizate pentru polimerii vinilici.

e. Recent s-a observat că fierul pentacarbonilic $Fe(CO)_5$ este inhibitor al flăcării, deschizînd noi căi de cercetare.

Partea experimentală

În cadrul problemei de valorificare a hexaclorciclopentadienei și pentru a realiza un nou plastifiant cu proprietăți ignifuge, s-a cercetat obținerea esterilor acidului clorendic, acid cu un conținut mare de clor în moleculă.

Acidul clorendic sau 1,4,5,6,7,7′-hexaclordiciclo-(2,2,3)5-heptan-2,3-dicarboxilic se poate sintetiza pornind de la pentan, ciclopentan sau ciclopentadienă. Rezultă hexaclorciclopentan, care se condensează cu anhidrida maleică:



Deci, materiile prime de bază în sinteza acidului clorendic sînt hidrocarburile petroliere (fracțiunea C_5) și clorul. Se obține ca intermediar hexaclorciclopentadiena, care printr-o condensare Diels — Alder cu

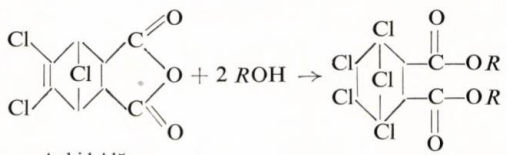
Tabela 1

PROPRIETĂȚILE PVC PLASTIFIAT CU DIALCHILCLORENDAȚI

Plastifiantul	Rezistența, kg/cm²	Alungirea, %	Pierderea în greutate după 12 zile la 70°C, %	Inflamabilitatea
Dimetilclorendat	230	160	6,5	se autostinge
Dibutilclorendat	190	180	8,9	se autostinge
Dioctilclorendat	130	105	14,3	se autostinge
Dioctilftalat	240	260	0,8	—

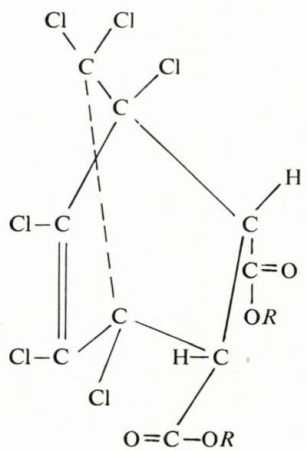
anhidridă maleică trece în produsul clorurat, acidul sau anhidrida clorendică.

Acesta este un produs cristalin de culoare albă, cu miros caracteristic, care se topește la 232°C. Acidul clorendic prin esterificare cu alcooli alifatici trece în dialchilclorendați (respectiv esterii acidului clorrendic), conform următoarei scheme:



Anhidridă clorendică — Dialchil-clorendat

Dialchilclorendații prezintă următoarea configurație sterică:



în care *R* poate fi radical metil, etil etc. pînă la octil.

Diesterii pînă la dioctilclorendat sînt lichide, incolore sau ușor colorate în galben, vîscoase și cu o consistență siropoasă. Greutatea specifcă a dialchilclorendaților lichizi scade de la 1,4 pînă la aproximativ 1,18, o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă. Acești esteri pot fi utilizați atît ca plastifianți primari cît și în amestecuri cu plastifianții clasici la prelucrarea policlorurii de vinil.

Pentru evaluare, rășina vinilică s-a omogenizat foarte bine cu plastifiantul, apoi a fost vălțuită timp

Tabela 2

UTILIZAREA DIOCTILCLORENDATULUI CA PLASTIFIANT SECUNDAR

Plastifiantul, %		Rezistența la rupere, kg/cm²	Alungirea la rupere, %	Pierderea în greutate după 12 zile la 70°C, %	Inflamabilitatea
primar D.B.F.	secundar clorendat				
—	70	130	105	14,3	se autostinge
17,5	52,5	251	75	0,4	se autostinge
35,5	35,5	279	151	0,7	se autostinge
52,5	17,5	238	129	1,3	se autostinge
60,0	10,0	234	162	1,8	se autostinge

de 10 min la 150°C. Foile realizate au fost presate pentru a obține plăci cu o grosime ce a variat între 0,4 și 0,6 mm.

Placa presată a servit la determinarea proprietăților fizico-mecanice și a rezistenței plastifiantului la inflamabilitate, urmărindu-se capacitatea plăcii de PVC de a arde după îndepărtarea flăcării.

Rezultatele experimentale obținute în cazul utilizării dialchilclorendaților ca plastifianți primari sînt indicate în tabela 1.

Din încercările experimentale efectuate s-a constatat că mărirea greutății moleculare a dialchilclorendaților duce la scăderea omogenității peliculelor. Plastifiantul este mai puțin compatibil în cazul dioctilclorendatului decît în cazul dibutilclorendatului. Ca urmare, tendința de exudare a plastifiantului crește o dată cu creșterea greutății moleculare.

Aceste rezultate indică că dialchilclorendații pot fi utilizați ca plastifianți secundari în amestec cu ftalați.

Prin utilizarea unor proporții diferite de plastifiant primar (de exemplu dibutilftalat) și plastifiant secundar (dioctilclorendat), proprietățile policlorurii de vinil sînt cu mult mai corespunzătoare.

Deși dialchilclorendații utilizați ca plastifianți primari prezintă o acțiune de plastifiere ceva mai slabă în comparație cu plastifianții clasici, totuși rezistența la îmbătrînire a PVC este mai bună, iar adezivitatea peliculelor este mai mică.

Din cele expuse se poate trage concluzia că dialchilclorendații reprezintă o grupă de plastifianți interesantă și totodată satisfăcătoare pentru prelucrarea policlorurii de vinil. Acești plastifianți se pot număra printre produșii ignifugi, deoarece sînt neinflamabili, prezintă o rezistență mare la îmbătrînire și adezivitate redusă.

Plastifianți de tipul clorendanților pot fi utilizați atît pentru policlorura de vinil, pentru copolimerii săi cît și pentru alte macromolecule sintetice.

Bibliografie

1. Arne, F. În: Chem. Eng, **69**, iun. 1962, p. 62.
2. *** Symposium of self-exting. plastics. În: Modern Plastics, **40**, 1963, p. 198.

Recuperarea fierului și a metalelor neferoase din cenușile de pirită va conduce la valorificarea integrală a piritei; este o problemă de mare actualitate, cenușa epuizată fiind și materia primă pentru siderurgie, cu condiția separării metalelor neferoase la limite stricte.

Autorii arată că separarea metalelor neferoase din soluții apoase se poate realiza prin procedeul modern de extracție cu dizolvanți organici în sisteme lichid-lichid, care permit o separare rapidă și simplă a componenților, iar reextracția duce la obținerea de soluții concentrate.

În modul acesta fierul, cuprul, zincul sînt separați pe rînd cu grade de selectivitate superioare, cu o tehnologie simplă, cu timp scurt de parcurgere a întregului flux tehnologic și cu mare productivitate.

Maria Olteanu și I. Moldovan

NOI METODE DE PRELUCRARE A SOLUȚIILOR OBȚINUTE LA LEȘIEREA CENUȘILOR DE PIRITĂ

EXTRACȚIA METALELOR DIN SOLUȚII CU SĂRURI DE SODIU ALE ACIZILOR CARBOXILICI ÎN DIZOLVANȚI NEPOLARI

Acidul sulfuric se poate obține din sulf nativ sau din pirite. Prețul scăzut al sulfului nativ și economicitatea fabricării acidului sulfuric pe această bază impun la fabricarea acidului sulfuric din pirită o valorificare integrală, cu tehnologii la nivelul științific actual.

Valorificarea integrală a piritelor din țara noastră cuprinde: prăjirea lor oxidantă în cuptoare de prăjire cu pat fluidizat și conversia catalitică a SO_2 în SO_3, cu obținerea acidului sulfuric concentrat; recuperarea căldurii de reacție, cu obținerea energiei electrice; recuperarea seleniului și a arsenului volatilizate la prăjirea oxidantă și reținute în nămolurile de la purificarea și răcirea gazelor de SO_2; recuperarea metalelor neferoase prin prăjirea clorurantă a cenușilor de pirită, cu obținerea cuprului, zincului și a sulfatului de sodiu; utilizarea reziduului de cenușă, ca materie primă de fier pentru siderurgie.

Recuperarea metalelor neferoase din cenușile de pirită, cunoscută la noi sub denumirea decuprarea cenușilor de pirită, este realizată la scară industrială la U.I.C.-Valea Călugărească, fără însă a cuprinde prelucrarea tuturor cenușilor de pirită din țară. Prelucrarea are loc după procedeul clasic D.K.H. (Duisburger Kupfer-Hütte), care se aplică la Duisburg în Germania încă din secolul trecut ca o industrie complexă pentru recuperarea metalelor neferoase din cenușă de pirită și valorificarea cenușii epuizate ca minereu de fier.

Fazele procedeului D.K.H. sînt următoarele: prăjirea clorurantă a cenușilor de pirită cu clorură de sodiu în cuptoare mecanice polietajate, pentru trecerea metalelor neferoase în săruri solubile; percolarea cenușii prăjite în bacuri de extracție, cu soluții diluate de acid, recuperate din gazele de prăjire, pentru trecerea în soluție a metalelor neferoase; separarea cuprului din soluție prin cementare cu fier; separarea sulfatului de sodiu din leșii prin răcire și cristalizare; eliminarea fierului prin oxidare, precipitare și filtrare; separarea zincului prin precipitare cu lapte de var. În completare prin acest procedeu hidrometalurgic se pot extrage plumbul din cenușă cu soluție fierbinte de clorură de sodiu și metalele nobile cu apă de clor. În cazul prezenței altor metale rare, ca indiul, cadmiul, cobaltul, nichelul, acestea se pot separa din soluție, după faza de separare a fierului. Această tehnologie, la partea hidrometalurgică, necesită un volum mare de utilaje, operații dificile de precipitări, filtrări și spălări de precipitate, manipulări de cantități mari de soluții, deci un consum deosebit de energie și duce la o cantitate apreciabilă de ape reziduale acide.

În stadiul actual al tehnicii, acest procedeu se poate considera ca învechit, și în cazul construirii unei noi uzine pentru prelucrarea cenușilor de pirită se impune restudierea tehnologiei actuale.

În ultimii ani separarea compușilor anorganici din soluții apoase se realizează cu succes în sisteme lichid-lichid, prin extracție cu agenți organici. Extracția cu agenți organici și reextracția compușilor separați în faza organică, cu recircularea în sistem a agentului organic recuperat, s-a impus ca un procedeu modern de lucru, mai ales după utilizarea lui la separarea uraniului din minereuri, la separarea unor metale rare și la extracția acizilor anorganici, procedeul avînd aplicații largi și în chimia analitică. Extracția cu agenți organici adecvați permite o separare rapidă și simplă a elementelor, iar reextracția duce la obținerea de soluții concentrate, care conțin elementul separat la o puritate avansată, soluțiile concentrate fiind ușor prelucrabile la scară industrială. Faza de reextracție deosebește metoda de separare prin extracție lichid-lichid de metoda de separare cu ajutorul schimbătorilor de ioni, la care prin eluare se obțin soluții foarte diluate, deci, din punct de vedere economic, greu prelucrabile la scară industrială.

Extracția lichid-lichid se bazează pe faptul că o substanță se repartizează între două lichide imiscibile, proporțional cu solubilitatea substanței în fiecare dintre cele două lichide luate ca atare. Legea de

repartiție pentru extracția cu agenți organici a fost stabilită încă de Berthelot și Jungfleisch și arată că la echilibru, cînd presiunea și temperatura sînt menținute constante, coeficientul de repartiție a unei specii A între doi dizolvanți imiscibili este constant, deci $P = (A)_1/(A)_2 =$ constant. Această lege a fost fundamentată termodinamic de Nernst, care arată că, în aceste condiții de echilibru, energia liberă parțial molară a speciei este identică în ambele faze. În sistemele simple, cînd ambii dizolvanți sînt complet imiscibili, există relația: $P = (A)_1/(A)_2 = K\gamma_2/\gamma_1$, cînd termenul exponențial stabilit de Nernst $[(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT]$ este o constantă K.

Coeficientul de distribuție D, care de fapt este determinat experimental, este o noțiune mai largă și exprimă raportul concentrației totale a speciei A sub toate formele chimice existente în faza organică $(A)_0$, față de concentrația totală a speciei A sub toate formele chimice existente în faza apoasă (A), deci:

$$D = [(A_1)_0 + (A_2)_0 + \ldots + (A_x)_0]/[(A_1) + (A_2) + \ldots + (A_x)].$$

Avînd în vedere prețul redus al acizilor grași și al acizilor naftenici, în ultimul timp se studiază posibilitatea aplicării industriale a sistemului de extracție: soluție apoasă de săruri metalice — agenți de chelatizare, acizi carboxilici în dizolvanți organici nepolari (benzen, petrol lampant etc.).

După clasificarea sistemelor de extracție dată de R. M. Diamond și D. G. Tuck [1], acest caz se încadrează în sistemul denumit « pseudomolecular », și anume cînd în faza apoasă compușii anorganici care urmează să fie separați se găsesc sub formă ionică, care, datorită unui agent de chelatizare (acidul gras sau acidul naftenic), trec în faza organică în dizolvantul nepolar, sub forma unui compus molecular (chelatul metalic).

În acest caz, din ecuațiile de echilibru se deduc următoarele relații simplificate privind coeficientul de distribuție, luînd echilibrele:

$$H^+ + C^- = HC \qquad K_{HC} = (HC)/(H)(C)$$

$$M^{n+} + nC^- = MC_n \qquad K_{MC_n} = (MC_n)/(M)(C)^n$$

$$HC = HC_0 \qquad P_{HC} = (HC)_0/(HC)$$

$$MC_n = MC_n(_0) \qquad P_{MC_n} = (MC_n)_0/(MC_n)$$

rezultă pentru coeficientul de distribuție relațiile:

$$D = (MC_n)_0/(M) = P_{MC_n} K_{MC_n} (C)^n$$

$$D = P_{MC_n} K_{MC_n} (HC)_0^n / P_{HC^n} K_{HC^n} (H)^n = K (HC)_0^n/(H)^n$$

în care:

(MC_n) reprezintă concentrația chelatului metalic;
(HC) — concentrația agentului de chelatizare;
M^{n+} — compusul anorganic sub formă ionică;
(H) — concentrația ionilor de hidrogen;
n — valența, stabilită în condiții de echilibru.

În acest sistem, în forma cea mai simplă, este valabilă relația $D = K(HC)_0^n/(H)^n$, care arată dependența valorii coeficientului de distribuție de concentrația în agent de chelatizare în faza organică și de concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă.

Gradul de separare a două metale *1* și *2* se reprezintă prin factorul de separare, prin care se caracterizează echilibrele la extracția concomitentă a două substanțe, conform relației:

$$\beta_2^1 = D_1/D_2 = K_1 (HC)_0^{n_1-n_2}/K_2(H)^{n_1-n_2}.$$

Separarea se poate realiza mai ales prin variația concentrației ionilor de hidrogen în faza apoasă, o diferență de o unitate de pH fiind suficientă pentru separarea metalelor. Astfel, extracția optimă a metalelor se obține la un pH apropiat de pH-ul de hidroliză a metalelor, și ordinea extracției corespunde cu ordinea crescîndă a pH-ului de hidroliză, de exemplu $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$, cît și cu ordinea descrescîndă a energiei de legătură a metalelor cu agentul de chelatizare, care, de exemplu, pentru metalele tranziționale bivalente este Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg și care se suprapune cu suita de metale după ordinea crescîndă a pH-ului de hidroliză.

Fletcher și colaboratorii săi arată încă din 1961 [2] posibilitatea separării cuprului de zinc și nichel, utilizînd ca agent de chelatizare acizii naftenici, la pH-ul lor de hidroliză. Pentru a evita apariția de precipitate prevede un adaos de 100—150 g/l sulfat de amoniu. Stabilește pH-ul de extracție a cuprului la $p\text{H} = 5$, la zinc $p\text{H} = 6$ și la nichel $p\text{H} = 8$. Deși lucrează pe soluții sintetice, consideră posibilă aplicarea acestui sistem de extracție la soluții industriale.

În 1962 Fletcher [3] propune îndepărtarea fierului din soluție prin precipitare hidrolitică și separarea precipitatului înainte de extracție.

Bobikov și Gindin indică [4] separarea fierului trivalent, a cuprului și a zincului prin extracție cu acizi grași. Lucrarea este confirmată de G. F. Illiuvieva [5], care, la pH peste 2,8, obține extracția fierului trivalent din soluții cu 0,9—4,5 g/l, iar a cuprului și zincului la $p\text{H} = 4{,}1—4{,}2$, respectiv 7—9.

Separarea fierului cu acid carboxilic sintetic Versatic 911 este realizată de Fletcher [6] la cantități de Fe^{3+}, care nu depășesc concentrația de 4 g/l, la concentrații superioare utilizînd metoda precipitării hidrolitice.

Verificînd lucrările amintite și pe soluții reale de la decuprare, rezultatele privind separarea cuprului, zincului și sulfatului de sodiu au fost arătate într-un articol anterior [7]. Compoziția complexă și conținuturile mari de metale la aceste soluții (50—80 g/l Me^{2+}) face inaplicabilă metoda la scară industrială. Reacția de schimb are loc foarte încet (30—60 min), iar agitarea fazei organice cu faza apoasă conținînd și fază solidă duce la formarea de emulsii și precipitate, din care cele două faze se separă foarte greu și niciodată total. Datorită concentrației prea mari de săruri în soluțiile obținute industrial, inhibitorul de precipitare $(NH_4)_2SO_4$ recomandat de autori [2] nu

s-a dizolvat. Această tehnologie este aplicabilă la conținuturi de fier sub 2 g/l, cu randament de extracție pentru cupru de 90—98%, la un *p*H de 5,5—6, cu timp de reacție 30 min, cu o extracție concomitentă de zinc de 4—12%, la 70—75°C, și o extracție de zinc de 98—99%, la un *p*H > 7, timp de 60 min, la 70—75°C.

Lucrări experimentale

În scopul realizării unei tehnologii adecvate în condiții industriale s-a folosit pentru extracție sarea de sodiu a acizilor carboxilici sub formă de soluție în petrol lampant. Pentru realizarea extracției, soda necesară corectării *p*H-ului fazei apoase s-a adăugat soluțiilor de acizi carboxilici, aflați în exces în soluția de petrol. Cu acest mod de extracție s-a reluat studiul anterior utilizînd aceleași soluții reale de la decuprare, completîndu-se studiul anterior și cu extracția fierului feric cu acizi grași.

Pentru experimentare s-a folosit soluția obținută industrial la leșierea cenușilor de pirită prăjite cloruran, de la uzinele de îngrășăminte chimice « P. Poni », secția decuprare.

Pentru extracția fierului s-au folosit acizi grași, fracțiunea C_5—C_9, cu I.A. = 340 mg KOH/g acid, iar pentru extracția cuprului și zincului s-au folosit acizii naftenici tip C, cu indice de aciditate 170 mg KOH/g acid, ambii agenți trecuți parțial sub formă de sare de sodiu în soluție de petrol lampant.

Scopul lucrărilor a fost de a găsi condițiile optime care să permită realizarea unor grade mari de separare pentru fiecare metal și a se stabili tehnologia de separare a metalelor din aceste leșii.

Procesul de extracție a metalelor s-a urmărit în funcție de concentrația acestora în faza apoasă inițială.

Gradul de separare a fiecărui metal în parte s-a urmărit în funcție de următorii parametri:

— adaosul de sodă;
— raportul *o*/*a*;
— concentrația soluției organice;
— timpul de reacție;
— temperatura.

Modul de lucru

Încercările s-au efectuat pe probe de 200—500 ml, lucrîndu-se discontinuu. Pentru separarea fiecărui metal s-au stabilit trei faze de lucru: formarea sării de sodiu a acizilor carboxilici, extracția și reextracția.

Formarea sării de sodiu. Soluțiile de acizi carboxilici s-au tratat cu soluție apoasă de sodă 250 — 300 g/l, prin agitare mecanică timp de 5—7 min, în pahare Berzelius.

Extracția. Amestecul de fază apoasă conținînd metalul de extras și fază organică conținînd sarea de sodiu a acizilor carboxilici în soluție de petrol s-a agitat mecanic în pahare Berzelius. După reacție, amestecul s-a trecut în pîlnia de separare. După separarea fazelor, faza apoasă s-a analizat, iar faza organică s-a trecut la reextracție cu soluție sulfurică.

Reextracția. Amestecul de soluție sulfurică și fază organică s-a agitat de asemenea mecanic și apoi s-a trecut în pîlnii de separare. După separarea fazelor, faza apoasă s-a analizat, iar soluția de acizi carboxilici a fost tratată din nou cu sodă pentru o nouă extracție.

Rezultatele experimentale

1. **Obținerea sărurilor de sodiu.** Formarea sărurilor de sodiu ale acizilor carboxilici s-a realizat prin adăugarea soluției de sodă peste soluția de acizi carboxilici sub agitare avînd la bază reacția:

$$2RCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2RCOONa + CO_2 + H_2O$$

Adăugarea trebuie făcută treptat, deoarece reacția spumează violent. Timpul de reacție necesar a fost de 5 min la temperatura mediului ambiant. Amestecul se prezintă sub formă de emulsie ușoară, deoarece, după agitarea amestecului, faza apoasă nu apare decît după un timp îndelungat (o oră).

2. **Extracția.** Din lucrările efectuate s-a constatat că separarea fiecărui metal are la bază două procese bine definite și de egală importanță: un proces chimic, care caracterizează transferul de masă din faza apoasă în faza organică printr-o reacție de schimb ionic, și un proces fizic, care caracterizează solubilizarea compușilor organo-metalici formați în faza organică.

Primul proces are la bază formarea sării metalice a acizilor organici prin schimbul ionic dintre metalul alcalin din faza organică și metalul mai acid din faza apoasă, care pare să aibă la bază reacția următoare:

$$2RCOONa + Me^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Me + 2Na^+$$

Acest proces chimic este condiționat în primul rînd de adaosul de sodă sub formă de sare organică într-o cantitate stoichiometric necesară de acizi carboxilici.

În acest caz *p*H-ul reacției s-a urmărit numai după extracția în rafinat și s-a observat că extracția fiecărui metal are loc într-un interval de *p*H foarte limitat și inferior *p*H-ului de hidroliză. Extracția fiecărui metal începe la o valoare de *p*H cu cel puțin o unitate mai mică față de valoarea *p*H-ului său de hidroliză și se termină într-un interval de circa o unitate. În cazul soluțiilor apoase inițiale, cu o valoare de *p*H mai mică decît cea a *p*H-ului de extracție, o parte din soda adăugată ca sare organică se consumă pentru ridicarea *p*H-ului.

Consumul de sodă este de 1,06—1,2 mol/mol Me^{2+} și 1,7 mol/mol Fe^{3+}, respectiv cu 10—20% mai mare față de cel stoichiometric necesar. La acest adaos de sodă într-o cantitate de acizi carboxilici stoichiometric necesară formării sării de sodiu se realizează o extracție de circa 95%, dar gradul de separare a metalului este mult inferior datorită procesului de separare a fazelor, care este diferit în funcție de diverse proprietăți ale fazei organice, cu formare de emulsii precipitate etc.

Un alt factor care influențează acest proces chimic este și timpul de reacție, dar într-o măsură foarte mică, datorită unei viteze foarte mari de reacție. În primul minut de reacție se realizează un transfer de peste 90%. Stabilirea echilibrului necesită însă 5—6 min.

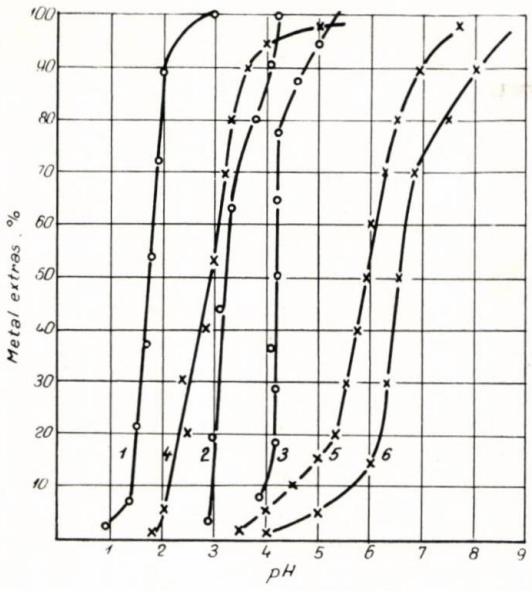


Fig. 1. Variaţia gradului de extracţie în funcţie de variaţia *p*H-ului:

1 – Fe^{3+} extras cu săpun de sodiu; *2* – Cu^{2+} extras cu naftenat de sodiu; *3* – Zn^{2+} extras cu naftenat de sodiu; *4* – Fe^{3+} extras cu acizi graşi; *5* – Cu^{2+} extras cu acizi naftenici; *6* – Zn^{2+} extras cu acizi naftenici.

Cel de-al doilea proces, cel fizic, este influenţat de diverse proprietăţi ale fazei organice şi de timp. S-a arătat anterior că la un adaos de sodă de 1,2 mol/mol Me^{2+} sau 1,7 mol/mol Fe^{3+} într-o cantitate stoichiometrică de acizi carboxilici în petrol se realizează un schimb ionic superior, respectiv un grad de extracţie apreciabil — 90% —, dar amestecul se prezintă sub forma unei emulsii. Procesul de separare a fazelor începe foarte greu, după 1/2—1 oră, durează foarte mult şi nu se realizează total. Faza organică se prezintă sub forma unei suspensii formate din precipitat de sare organică în soluţia aceleiaşi sări în petrol. Uneori, şi faza apoasă, după separarea fazelor, se prezintă sub forma unei emulsii compuse din toate fazele prezente în sistem: apoasă, organică şi solidă.

La dublarea cantităţii stoichiometrice de acizi carboxilici, rezultatele se îmbunătăţesc, separarea fazelor începe mai repede — după 10—15 min — şi durează 2—3 ore, fără însă a se face total.

Un grad superior de separare s-a realizat la folosirea unei cantităţi de acizi de 2,5—3 ori mai mare faţă de cea stoichiometrică necesară, cînd gradul de separare devine egal cu cel de extracţie.

Realizarea extracţiei cu acizi carboxilici sub formă sodică elimină complet faza solidă, iar reacţia decurge cu o viteză foarte mare, chiar în cazul soluţiilor cu un conţinut mare de metale.

a. *Separarea fierului feric.* Separarea fierului s-a efectuat cu o soluţie de acizi graşi în petrol lampant transformaţi parţial sub formă de săruri de sodiu, corespunzător cantităţii de sodă necesară schimbului ionic.

În figura 1 se arată variaţia gradului de extracţie în funcţie de adaosul de sodă şi respectiv de variaţia *p*H-ului. Se constată că la o valoare de *p*H egală cu 1 a rafinatului se realizează o extracţie de circa 7%. O extracţie masivă a fierului are loc la *p*H = 1,5 al rafinatului. Între valori ale *p*H-ului de 1,5—2 se realizează un transfer de 90%, după care *p*H-ul creşte brusc, pentru ultimele 10 procente, la valoarea 3, cînd începe şi extracţia cuprului.

Consumul de sodă pentru realizarea unei extracţii de circa 95% este de 3—3,5 g sodă/g Fe^{3+}, ceea ce presupune un exces de 5—15%, în cazul soluţiilor obţinute la leşierea cenuşilor de pirită, cu un *p*H iniţial de circa 1,5. Acest exces realizează o extracţie de circa 95% atît din soluţii diluate (10 g Fe^{3+}/l), cît şi din soluţii mai concentrate cu circa 30 g/l Fe^{3+}.

În cazul soluţiilor cu o aciditate mult mai mare, cum este cazul celor obţinute prin prăjirea clorurant-volatilizantă cu circa 150 HCl/l, atunci se impune în prealabil o neutralizare a soluţiei cu o bază oarecare pînă la *p*H = 1,5 şi apoi se efectuează extracţia cu săpun de sodiu în petrol.

Prin folosirea adaosului de sodă menţionat se realizează concomitent şi o extracţie de cupru de circa 0,5—3% şi de zinc de circa 0,5—1% din conţinuturile iniţiale.

La stabilirea excesului de sodă, un oarecare rol îl are şi concentraţia soluţiei de acizi graşi. Astfel, dacă se efectuează extracţia cu soluţie de acizi graşi de 200 g/l, excesul de sodă creşte la 20—25%, iar dacă se lucrează cu soluţie de 400 g/l, excesul de sodă este de numai 5—10%.

Timpul de reacţie necesar este de 5 min. Variind timpul de reacţie între 1 şi 6 min, s-a constatat că, chiar după primul minut, Fe^{3+} trece sub formă de săpun peste 90%, dar rafinatul este foarte tulbure şi conţine precipitat de săpun feric pînă la 6—7% din cantitatea iniţială. Lăsînd acest rafinat în repaus timp de 24 de ore, la suprafaţa lui se formează o pojghiţă solidă roşie-cărămizie, constituită din săpun feric.

După un timp de reacţie de 2, 3, 4 şi 5 min se constată că rafinatul devine din ce în ce mai limpede, iar cantitatea de săpun reţinută scade; după 4 min, rafinatul este complet limpede, iar deasupra se observă numai puncte de fază organică.

Realizarea fizică a procesului de extracţie, adică separarea fazelor, depinde de excesul de acizi graşi şi de concentraţia acestora în soluţia de petrol. S-a constatat că, pentru realizarea solubilităţii totale a săpunului de fier, este necesar un conţinut de 20—25 g acizi graşi/g Fe^{3+}, cînd se produce o separare imediată şi practic totală. La folosirea unei cantităţi mai mici, deşi separarea fazelor se face uşor, se constată prezenţa unui al treilea strat situat intermediar, format dintr-o emulsie de săpun feric în fază apoasă şi care, colectat la oricare dintre cele două faze, reduce gradul de selectivitate.

În ceea ce priveşte concentraţia soluţiei de acizi graşi s-a constatat că rezultatele cele mai bune, atît din punctul de vedere al procesului chimic, dar îndeosebi din punctul de vedere al procesului fizic, se obţin cu soluţii de 400 g/l. Se pare că solubilitatea săpunului feric creşte cu creşterea concentraţiei soluţiei de acizi graşi în petrol.

În concluzie, respectînd adaosul de sodă de 1,7 mol/mol Fe^{3+} şi de acizi graşi de 20—25 g/g Fe^{3+} sub formă de soluţie de 400 g/l, se realizează o extracţie de fier de circa 95—98% prin agitare

timp de 5 min, la temperatura mediului ambiant. În funcție de conținutul inițial de fier, după extracție soluțiile mai păstrează 0,2—0,5 g/l Fe^{3+}, care nu îngreuiază extracția ulterioară a cuprului.

Dacă este necesară o eliminare mai avansată, se recomandă o extracție repetată.

b. *Separarea cuprului.* Separarea cuprului s-a efectuat cu soluție de acizi naftenici în petrol transformați parțial în forma de sare de sodiu. Adaosul de sodă necesar este de 1,2 mol/mol Cu, ceea ce presupune un exces de circa 20% și un conținut de 20—25 g acizi naftenici/g Cu sub formă de soluție 1 mol/l. Solubilitatea naftenatului de cupru în petrol este de circa 10—12 g/l Cu.

Urmărind variația gradului de extracție — funcție de adaosul de sodă, respectiv de variația *p*H-ului rafinatului (fig. 1) — se constată că extracția cuprului începe la *p*H = 3, la *p*H = 3,5 se realizează 75%, iar la *p*H = 4 extracția cuprului este de 99%, deci se efectuează în interval de o unitate.

Pentru desfacerea emulsiilor formate în urma agitării amestecului de reacție, se recomandă să se lucreze la 45—50°C, ceea ce asigură o separare imediată a fazelor.

Prezența fierului în soluția apoasă peste 0,5 g/l îngreuiază foarte mult extracția cuprului prin formarea de naftenat de fier puțin solubil în petrol și de hidroxid feric, care, în urma agitării cu faza organică, formează emulsii stabile conținînd toate fazele prezente în sistem. În acest caz fazele se separă foarte greu, iar gradul de selectivitate se reduce simțitor.

Fierul prezent pînă la 0,5 g/l se extrage împreună cu cuprul de care se separă, efectuînd reextracția fracționat.

Din lucrările efectuate s-a constatat că concentrația cuprului în soluția apoasă inițială nu influențează gradul de extracție.

Viteza de reacție a schimbului ionic fiind destul de mare, timpul de reacție este de 5 min, cînd se realizează o extracție de circa 95%.

O influență negativă asupra gradului de extracție a cuprului o manifestă creșterea concentrației zincului; o dată cu creșterea concentrației zincului în soluție crește extracția lui concomitent cu extracția cuprului, avînd drept urmare reducerea gradului de selectivitate.

Cuprul poate fi extras și cu săpun de sodiu, cînd atît extracția, cît și reextracția se efectuează la temperatura mediului ambiant. În acest caz, adaosul de sodă rămîne același, iar cantitatea de acizi grași este de 16—20 g/g Cu, comportarea fizică a procesului fiind și mai bună.

c. *Separarea zincului.* Ca și în cazul cuprului, zincul s-a extras cu soluție de naftenat de sodiu în petrol.

Adaosul de sodă a fost tot de 1,2 mol/mol Zn, cînd s-a realizat o extracție de zinc de 98—99%, în condițiile respectării adaosului de 20—25 g acizi naftenici/g Zn sub formă de soluție 1 mol/l.

Dacă în cazul cuprului și fierului valoarea *p*H-ului rafinatului în timpul extracției se găsește într-un domeniu limitat, în cazul zincului acesta este mai larg, 4—5,5 și chiar 6 (fig. 1).

Se remarcă totuși că, deși zincul este un metal mai puțin acid, care manifestă o tendință mai slabă de trecere în faza organică, cînd se efectuează extracția cu acizi carboxilici ca atare [5], folosind schimbul ionic cu sarea de sodiu a acizilor naftenici, necesită un timp de reacție egal cu al celorlalte două metale, adică de 5 min.

De asemenea, se remarcă și necesitatea de a lucra la 45—50°C pentru realizarea ușoară a separării fazelor.

Și zincul poate fi extras cu săpun de sodiu în mod similar cu cuprul.

3. **Reextracția.** Readucerea metalelor în faza apoasă s-a făcut prin tratarea fazei organice conținînd metalul cu soluție sulfurică. Reacția de desfacere a sărurilor organo-metalice are loc la orice valori de concentrație a soluției sulfurice, cu condiția să se asigure o cantitate minim stoichiometrică necesară.

Pentru a se obține în final soluții de săruri de metale cît mai concentrate s-au folosit soluții sulfurice cu concentrații apreciabile.

Astfel, pentru reextracția fierului s-au folosit soluții cu 30% H_2SO_4, cînd s-au obținut soluții de sulfat de fier cu 90—100 g Fe/l; pentru reextracția cuprului s-au folosit soluții cu 20% H_2SO_4, cînd s-au obținut soluții de $CuSO_4$ cu 90—100 g Cu/l, iar pentru reextracția zincului s-au folosit soluții cu 30% H_2SO_4, cînd s-au obținut soluții de $ZnSO_4$ cu 190—210 g Zn/l.

Timpul de reacție necesar a fost de 5—7 min. Deoarece amestecul este emulsionat după agitare, pentru a se obține o separare mai rapidă de faze se recomandă, în cazul desfacerii naftenatului de cupru și de zinc, încălzirea amestecului în timpul reacției la 50—60°C.

Consumul de acid pare să necesite un exces de 20—30%; s-ar putea ca lucrînd continuu consumul să se reducă la cel stoichiometric.

Separarea metalelor din soluțiile obținute la leșierea cenușilor de pirită

Încă la începutul acestei lucrări s-a arătat că scopul acestui studiu a fost găsirea condițiilor optime de separare a metalelor și stabilirea unei scheme tehnologice pentru separarea metalelor din soluțiile obținute la leșierea cenușilor de pirită.

Prin leșierea acidă a cenușilor de pirită se obțin soluții conținînd Cu, Zn, Fe, Na_2SO_4, în cantități ce variază atît cu natura minereului, cît și cu modul de prăjire a acestuia.

Lucrările au urmărit extracția Fe, Cu și Zn, după o schemă tehnologică bazată pe ordinea de trecere a metalelor în soluție.

Au fost supuse prelucrării trei sorturi de soluții obținute industrial cu un conținut redus de fier, variindu-se conținutul de cupru (tabela 1) și de

Tabela 1

Soluție	Metal, g/l			
	Cu	Zn	Fe	Na
I	13,23	49,5	1,1	70
II	21	56	1,36	84
III	27,14	49,5	2,2	80

Tabela 2

Soluție	Metal, g/l		
	Cu	Zn	Fe
I	25	38	11
II	20	35	22
III	21	30	34

asemenea trei soluții obținute industrial, cu un conținut variabil de fier feric (tabela 2).

Prelucrarea soluțiilor cu conținut redus de fier. Din aceste soluții s-au separat numai cuprul și zincul cu soluții de naftenat de sodiu în petrol.

Separarea cuprului. Soluția de acizi naftenici în petrol 1 mol/l s-a tratat cu soluția de sodă 250 g/l, prin adaosul acesteia în porțiuni și agitînd apoi 5 min.

Cu naftenat de sodiu s-a tratat soluția apoasă conținînd Cu și Zn, prin agitare mecanică, timp de 5 min, la 45—50°C. După reacție amestecul s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior, faza apoasă lipsită de cupru, rafinatul I, s-a analizat și s-a trecut la extracția zincului.

Stratul superior constituit din naftenat de cupru în petrol, alături de care s-a extras și fierul feric, s-a supus reextracției prin tratare cu soluție sulfurică 20%, respectînd cantitatea necesară reextracției cuprului prin agitare, timp de 5 min, la 45—50°C. După reacție, amestecul s-a lăsat în repaus, pentru separarea fazelor. Stratul inferior, faza apoasă reprezentînd soluția concentrată de sulfat de cupru, s-a analizat și s-a evacuat ca produs final.

Stratul superior, soluția de acizi naftenici și naftenat de fier, s-a reextras în continuare prin tratare cu soluție sulfurică 30% și agitînd timp de 5 min la aceeași temperatură. După reacție amestecul s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior, faza apoasă, reprezintă soluție de $Fe_2(SO_4)_3$ și $CuSO_4$.

Stratul superior constituit din soluție de acizi naftenici, regenerați, s-a tratat cu sodă pentru o nouă extracție de cupru.

Separarea zincului. Naftenatul de sodiu preparat ca și în cazul extracției cuprului s-a tratat cu rafinatul I prin agitare mecanică, timp de 5 min, la temperatura de 45—50°C. După reacție, s-a lăsat amestecul în repaus pentru separarea fazelor. Stratul inferior reprezentînd soluția lipsită de cupru și de zinc, rafinatul II, s-a analizat și s-a evacuat ca soluție concentrată de Na_2SO_4.

Stratul superior format din naftenat de zinc s-a supus reextracției prin tratare cu soluție sulfurică 30%, prin agitare mecanică, timp de 5 min, la temperatura de 45—50°C. După reacție, amestecul s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior constituit din soluție apoasă de $ZnSO_4$ s-a analizat și s-a evacuat ca al doilea produs finit.

Stratul superior, faza organică, conținînd o cantitate mică de naftenat de fier și cupru, s-a reextras în continuare cu H_2SO_4, ca și în cazul cuprului, prin tratarea cu soluție sulfurică 5 min, la 45—50°C, și apoi s-a lăsat să se separe fazele.

Stratul inferior, faza apoasă, reprezentînd soluția de $Fe_2(SO_4)_3$ și $ZnSO_4$ s-a analizat și evacuat.

Stratul superior, reprezentînd soluția de acizi naftenici regenerați, s-a tratat cu sodă pentru a fi folosit la o nouă extracție de zinc.

În soluția finală, rafinatul II, s-a concentrat tot sodiul sub formă de sulfat și clorură.

Prelucrarea soluțiilor cu conținut de fier. Din aceste soluții s-au separat în prealabil fierul cu săpun de sodiu și apoi cuprul și zincul cu naftenat de sodiu.

Separarea fierului. Soluția de acizi grași s-a tratat cu soluție de sodă 230 g/l (3,5 g sodă și 20—25 g acizi grași/g Fe^{3+}), adăugîndu-se soda în porțiuni, pentru a se evita o spumare prea intensă; s-a agitat mecanic timp de 5 min și apoi s-a tratat cu soluția apoasă inițială, agitîndu-se, de asemenea, 5 min. După reacție, amestecul s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor. Stratul inferior, constituit din fază apoasă lipsită de fier, rafinatul I, s-a analizat și s-a trimis la extracția cuprului.

Stratul superior, constituit din soluție de săpun de fier în petrol, s-a supus reextracției prin tratare cu soluție sulfurică 30% prin agitare mecanică timp dc 5 min. După reacție s-a lăsat amestecul în repaus pentru separarea fazelor. Stratul inferior, constituit din soluție concentrată de sulfat feric, s-a evacuat.

Stratul superior, constituit din soluție de acizi grași regenerați, s-a tratat cu soluție de sodă pentru o nouă extracție de Fe^{3+}.

În continuare, separarea cuprului și a zincului s-a făcut ca și în cazul soluțiilor cu conținut redus de fier.

În tabela 3 se dau rezultatele obținute prin prelucrarea celor șase tipuri de soluție.

Concluzii

Folosind acizii carboxilici sub formă de sare de sodiu și nemaiaducînd soluția apoasă la *p*H-ul de hidroliză, se elimină complet faza solidă din mediul de reacție. Ca urmare, reacția are loc numai în fază lichidă și decurge cu o viteză foarte mare, timpul de reacție pentru fiecare metal aflat chiar în concentrații apreciabile fiind de circa 5 min. Totodată, emulsiile și precipitatele sînt evitate complet, iar separarea fazelor începe imediat după încetarea amestecului. Fazele se separă repede și complet.

Pentru extracția fierului sînt indicați acizii grași, care, pe lîngă faptul că realizează un grad mare de separare, au un preț accesibil aplicării industriale.

Pentru extracția cuprului, zincului și a altor metale neferoase, Co, Ni, Mg, Pb, pot fi folosiți cu succes acizii grași, dar mai economică este folosirea acizilor naftenici, care au un preț mult mai mic față de primii.

Pentru extracția fierului este necesar un adaos de sodă de circa 3—3,5 g și circa 20—25 g acizi grași/g Fe^{3+}; reacția necesită un timp de reacție de 5 min, la temperatura mediului ambiant.

Pentru extracția cuprului și a zincului este necesar un adaos de sodă de circa 2—2,5 g și de circa 20—25 g

Tabela 3

	Compoziția chimică a soluțiilor inițiale, g/l			Soluțiile obținute	Gradul de repartiție a metalelor, %			Concentrația soluției obținute, g/l		
	Cu	Zn	Fe		Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Soluții cu conținut redus de fier	13,23	49,5	1,1	$CuSO_4$	86,0	0,8	9,0	90,0	3,6	0,81
				$ZnSO_4$	5,0	95,0	5,0	5,4	170,0	0,2
				Rafinat II	0,0	0,2	58,5	0,0	0,1	0,58
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Cu	5,0	2,5	10,5	3,0	6,0	0,6
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Zn	4,0	1,5	17,0	2,5	3,5	0,85
				Total	100,0	100,0	100,0			
	21	56	1,36	$CuSO_4$	83,0	1,0	6,0	83,0	2,5	0,30
				$ZnSO_4$	8,7	94,0	4,0	6,9	189,0	0,16
				Rafinat II	0,0	0,0	49,5	0,0	0,0	0,6
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Cu	4,3	2,5	10,5	4,3	6,0	0,6
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Zn	4,0	2,5	30,0	4,0	5,0	1,8
				Total	100,0	100,0	100,0			
	27,14	49,5	2,2	$CuSO_4$	80,0	1,5	9,0	107,0	3,6	1,2
				$ZnSO_4$	11,0	93,5	1,5	15,0	210,0	0,03
				Rafinat II	0,0	2,5	3,0	0,0	0,1	0,01
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Cu	5,0	1,0	27,5	3,6	1,1	1,75
				$Fe_2(SO_4)_3$ de la Zn	4,0	1,5	59,0	3,0	1,8	2,00
				Total	100,0	100,0	100,0			
Soluții cu conținut ridicat de fier	25	38	11	$Fe_2(SO_4)_3$	2	0,5	95	3	0,5	95
				$CuSO_4$	97	3	5	95	3	5
				$ZnSO_4$	1	96,5	0	3	195	0,0
				Rafinat III	0	0	0	0	urme	0
				Total	100	100	100			
	20	35	22	$Fe_2(SO_4)_3$	3	1	97	5	1	87
				$CuSO_4$	92	4	2,5	101	8	2
				$ZnSO_4$	5	95	0,5	6	187	0,2
				Rafinat III	0	0	0	0	0	0
				Total	100	100	100			
	21	30	34	$Fe_2(SO_4)_3$	3,5	0,5	93	5,5	0,2	91
				$CuSO_4$	92,5	4,5	5,5	98	9	6
				$ZnSO_4$	4,0	94,0	1,5	4	208	0,1
				Rafinat III	0,0	1,0	0	urme	0,2	0
				Total	100	100	100			

acizi naftenici/g Me^{2+}. Timpul de reacție este de circa 5 min.

Deoarece acizii naftenici manifestă o tendință mai accentuată de emulsionare, reacțiile de extracție și reextracție trebuie efectuate la 45—50°C.

Atît în cazul fierului, cît și al cuprului și zincului, respectînd condițiile menționate, se realizează grade de separare mari, peste 95%, și se obțin grade de selectivitate superioare.

Prelucrarea soluțiilor obținute la lești erea cenușilor de pirită prin această metodă necesită o tehnologie simplă, economică, cu posibilitatea obținerii de soluții conținînd un singur metal în concentrație maximă, Cu 90—100 g/l, Zn 190—200 g/l, din care acestea se pot valorifica sub forma cea mai economică.

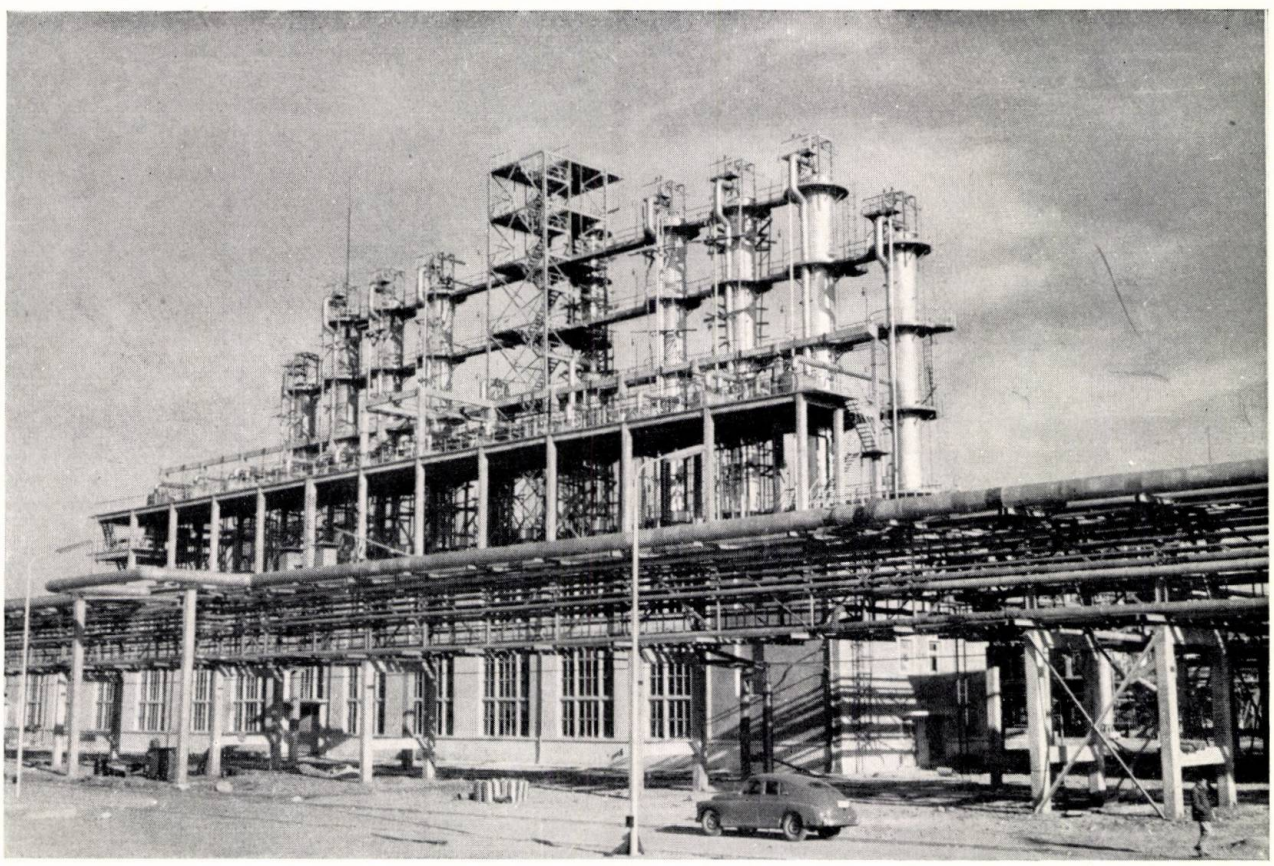
Pentru realizarea unor grade de puritate foarte înaltă se recomandă efectuarea extracției în mod repetat.

Atît soluțiile de acizi grași cît și cele de acizi naftenici pot fi recirculate continuu. S-a observat însă că, în urma recirculării, se acumulează treptat un reziduu solid, care are tendința de emulsionare a amestecului de extracție. De aceea, după un număr de recirculări, care se va stabili în instalații-pilot, acest reziduu va trebui eliminat.

Tehnologia se caracterizează prin operații simple de extracție și reextracție, urmate de separări de faze și un timp foarte scurt de parcurgere a întregului flux tehnologic. Ca urmare, aparatura va trebui să fie simplă, de dimensiuni mici și de mare productivitate.

Bibliografie

1. Diamond, R. M. și Tuck, D. M. Progress in inorganic chemistry, Inter, Publ. New York, 1960, V. II, p. 109.
2. Fletcher, A. W. și Wilson, J. C. Acizii naftenici ca agenți de extracție pentru metale. În: Bull. of Inst. of Mining and Metallurgy, nr. 3, mart. 1961, p. 355.
3. Fletcher, A. W. și Wilson, J. C. În: Bull. of Inst. of Mining and Metallurgy, nr. 5, mai 1962, p. 492.
4. Bobikov, P. I. și Gindin, L. M. Separarea industrială a metalelor prin metoda extracției de schimb pe coloane. În: Izv. Sibirsk Otdelenia, AN SSSR, nr. 6, iun. 1962, p. 46.
5. Iliuvieva, G. V. Aplicarea metodei de extracție în metalurgie. În: Țvet. Metall., nr. 9, sept. 1963, p. 2.
6. Fletcher, A. W. Extracția fierului feric cu acizi grași. În: Bull. of Inst. of Mining and Metallurgy, nr. 8, aug. 1964, p. 765.
7. Olteanu, M., Mira, E. și Moldovan. I. Separarea metalelor comune cu ajutorul acizilor naftenici din soluțiile obținute la lești erea cenușilor de pirită. În: Rev. Chim., 13, nr. 6, iun. 1963, p. 318.



Instalația pentru fabricarea izopropilbenzenului de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

I. Hodor, M. Peculea şi L. Sâmpăleanu

INFLUENŢA PARAMETRILOR DE REGIM ASUPRA CARACTERISTICILOR FUNCŢIONALE ALE UNUI SATURATOR

Încărcarea gazelor cu vapori are loc în saturatoare, care au scopul de a realiza un raport dorit între cantitatea de vapori şi gaz.

Calităţile unui saturator se urmăresc după un grad maxim de saturaţie, un bun randament energetic şi o realizare simplă la un preţ de cost redus. În cazuri speciale se indică ca rezerva de lichid din saturator să fie minimă, şi deci minim să fie volumul său. Un asemenea saturator a fost conceput, realizat şi experimentat.

Saturatorul

Funcţional, saturatorul este de tipul cu barbotare directă a gazului prin masa de lichid. Constructiv, el reprezintă un fascicul de ţevi, termostatate în exterior şi care în interior conţin lichidul saturant (fig. 1).

Gazul distribuit fiecărei ţevi în parte este introdus prin duze calibrate, care au rolul de a uniformiza repartiţia debitului de gaze pe fasciculul de ţevi şi a unei bune amestecări a lui cu lichidul.

Încălzirea electrică transmite căldura lichidului saturant prin intermediul unui agent de termostatare. În acest fel se realizează o distribuţie omogenă a căldurii, şi construcţia permite obţinerea unor suprafeţe corespunzătoare de transfer al căldurii.

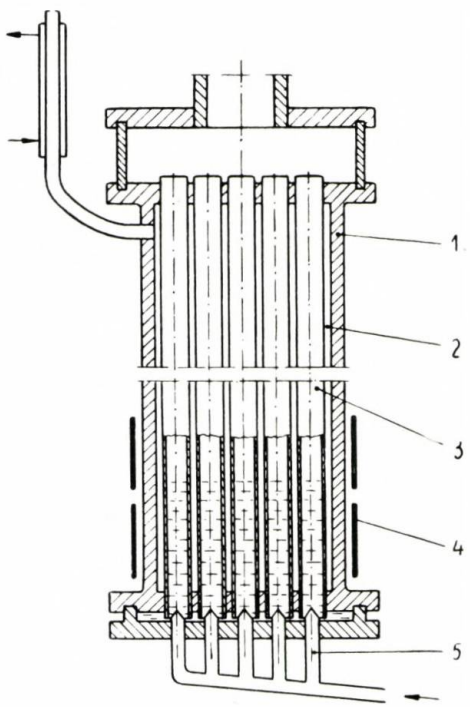


Fig. 1. Secţiune schematică prin saturator:
1 — manta exterioară; *2* — spaţiul lichidului de termostatare; *3* — fascicul de ţevi; *4* — elemente electrice de încălzire; *5* — alimentator cu duze.

Consideraţii teoretice

Pe parcursul lucrării s-a urmărit studierea caracteristicilor funcţionale ale saturatorului, respectiv variaţia raportului vapori/gaz, a gradului de saturaţie şi a randamentului termic în funcţie de nivelul de lichid, sarcina termică şi debitul de gaz.

Relaţia de bilanţ termic:

$$\eta_t Q = V(i_{vs} - i_{lo}) + c_p G(T_s - T_0), \qquad (1)$$

care permite determinarea randamentului pe cale experimentală, este utilă la scrierea raportului:

$$\frac{V}{G} = \frac{\eta_t Q}{G(i_{vs} - i_{lo})} - \frac{c_p(T_s - T_0)}{i_{vs} - i_{lo}}, \qquad (2)$$

care pentru domeniul experimentat ia forma simplă:

$$\frac{V}{G} = \frac{\eta_t Q}{610\,G} - 0{,}024, \qquad (3)$$

eroarea fiind sub 2%.

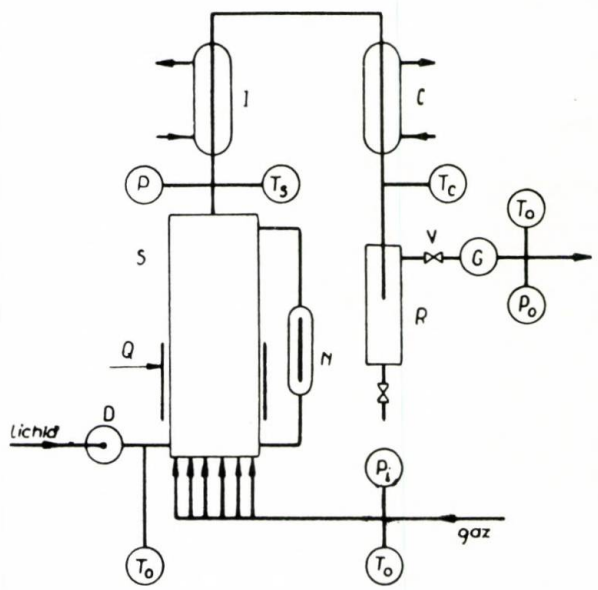


Fig. 2. Schema instalaţiei experimentale:
S — saturator; *I* — supraîncălzitor; *C* — condensator; *R* — separator; *V* — ventil de reglare; *D* — pompă dozatoare; *G* — debitmetru pentru gaze; *Q* — încălzire electrică; *N* — sticlă de nivel; *T* — termometre; *P* — manometre.

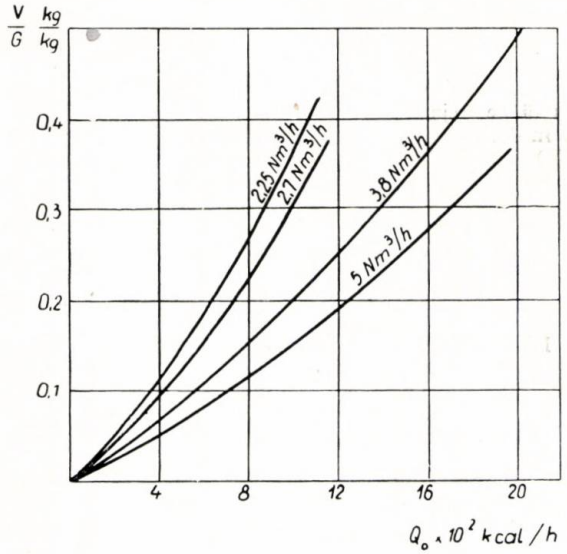


Fig. 3. Variaţia raportului vapori/gaze în funcţie de sarcina termică.

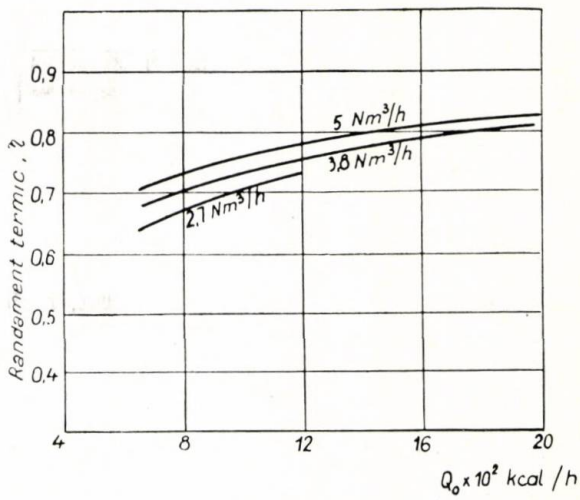


Fig. 4. Variaţia randamentului termic în funcţie de sarcina termică.

Gradul de saturaţie este definit de raportul:

$$\Psi = \frac{x}{x_s} = \frac{\frac{V}{G}}{\frac{V_s}{G}} = \frac{V}{V_s} \tag{4}$$

şi, ţinînd cont de el, se determină presiunea parţială a vaporilor cu relaţia:

$$p_v = \frac{\Psi x_s}{\frac{m''}{m'} + \Psi x_s} p < p_s.$$

Pentru a realiza un conţinut de vapori corespunzător lui p_s la un $\Psi < 1$ va trebui ca temperatura saturatorului să fie superioară temperaturii de saturaţie corespunzătoare lui p_s.

Legătura dintre gradul de saturaţie şi temperatura lichidului din saturator poate fi demonstrată plecînd de la bilanţul termic:

$$Q = c_p G (T_s - T_0) + \Psi V_s (i_v - i_0). \tag{5}$$

V_s este o funcţie de temperatură, presiune şi debitul de gaz, iar i de presiune şi temperatură.

În condiţii experimentale identice, cu menţinerea constantă a energiei introduse şi a presiunii din saturator, se poate determina influenţa nivelului de lichid asupra gradului de saturaţie, cunoscînd temperatura lichidului.

Realizînd experimental condiţia:

$$Q_1 = Q_2 = \ldots = Q_i$$

şi notînd:

$$W = V_s (i_v - i_0)$$

din relaţia:

$$c_p G (T_s - T_0) + \Psi W = c_p G (T_s' - T_0) + \Psi' W',$$

rezultă, prin neglijarea termenului $c_p G (T_s - T_s')$ faţă de ΨW:

$$\Psi_i = \frac{W_1}{W_i} \Psi_1, \tag{6}$$

uînd ca refer nţă, de exemplu, nivelul 1. Pentru nivelul superior se poate considera $\Psi_1 = 1$ fără a introduce o eroare superioară celor date de precizia măsurătorilor.

Instalaţia experimentală

Experimentarea saturatorului s-a efectuat pe un stand special amenajat. Schema instalaţiei este reprezentată în figura 2.

Saturatorul este alimentat cu gaz la presiune constantă de la o staţie de reglare şi un lichid, prin intermediul unei pompe dozatoare, pentru menţinerea constantă a nivelului.

După saturator este prevăzut un supraîncălzitor, pentru evitarea condensării vaporilor pe conducta de legătură. În condensatorul puternic răcit, vaporii condensează şi sînt separaţi şi extraşi din separator. Urmează o staţie de reglare şi în final debitmetrul. Saturatorul este încălzit electric.

Punctele de măsură sînt indicate în figura 2. Energia electrică pentru încălzire este contorizată. Cantitatea de vapori din

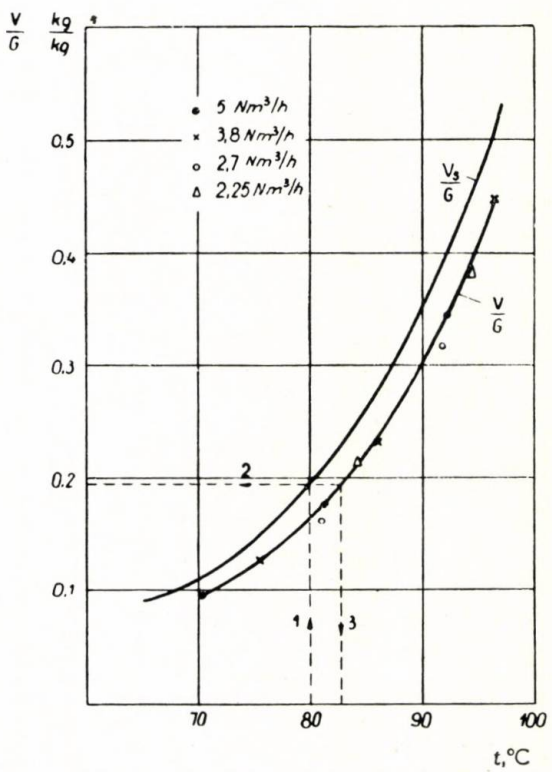


Fig. 5. Variaţia raportului vapori/gaze în funcţie de temperatura de saturaţie T_s.

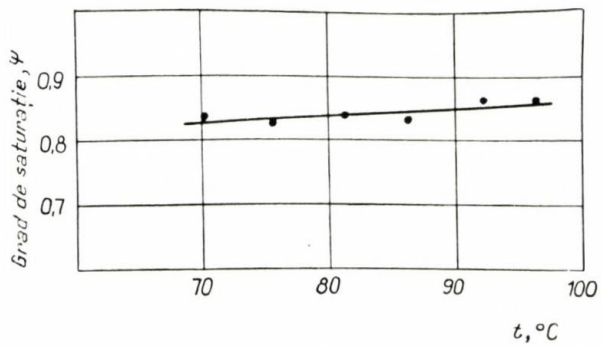


Fig. 6. Variația gradului de saturație cu temperatura de saturație T_s.

gaz s-a determinat pe baza măsurătorilor de condensat și a fost corectată cu relația:

$$V_1 = \frac{T_c p_0 v_c'}{T_0 p v_c''} G, \tag{7}$$

respectiv adăugată cantității de condensat măsurat. V_1 reprezintă cantitatea de vapori cu care gazul rămîne încărcat după condensator.

Gradul de saturație Ψ s-a determinat considerînd:

$$V_s = \frac{p_, - p_{vc}}{p - p_s} \frac{T_s}{T_0} \frac{v_0'}{v_s''} G, \tag{8}$$

unde cantitativ se măsurau debitul de gaze G, presiunile p, p_0 și temperaturile T_s, T_0. Indicii din relațiile (7) și (8) corespund figurii 2.

Rezultate experimentale

Mediile de experimentare a saturatorului au fost aerul pentru gaz și apa pentru lichid.

Debitul de gaz a fost variat între 2 și 5 Nm³/h, sarcina termică corespunzător pînă la 2 000 kcal/h, nivelul de lichid

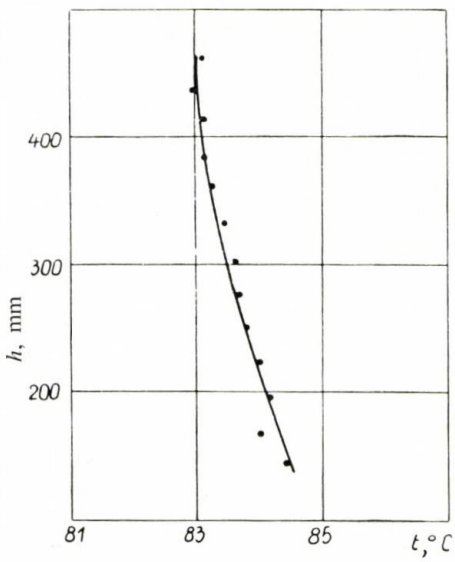


Fig. 7. Variația temperaturii lichidului saturant cu nivelul lui, considerat de la duzele de insuflare, în condițiile:
Q = const.; p = const.

în saturator între 180 și 420 mm, măsurat deasupra duzelor, presiunea în saturator a fost menținută constantă la 2 atm.

Măsurătorile s-au efectuat într-un regim staționar, pe o durată de o jumătate de oră.

În domeniul experimentat și în limitele erorilor de măsură (1%) se poate afirma că raportul V/G și randamentul termic al saturatorului nu depind de nivelul de lichid la sarcină termică constantă.

Variația raportului vapori/gaz în funcție de sarcina termică pentru diferite debite este arătată în diagrama din figura 3. Forma curbelor este influențată de variația randamentului termic cu sarcina. Legătura rezultă din relațiile (2) și (3).

Diagrama din figura 3 poate fi utilizată și ca bază a reglării și automatizării saturatorului, atunci cînd controlul sarcinii termice este relativ simplu.

Variația randamentului termic al saturatorului în funcție de sarcina termică pentru diferite debite este prezentată în figura 4.

Mai sugestivă și în special mult mai adecvată pentru reglarea și automatizarea funcționării saturatorului este diagrama din figura 5, care ne arată variația raportului vapori/gaz în funcție de temperatura de saturație măsurată imediat după saturator, respectiv temperatura T_s din figura 2.

Aceasta va fi, de altfel, temperatura care va comanda sistemul de reglare.

Se remarcă că totalitatea punctelor, indiferent de debitul la care corespund, se dispun pe o curbă.

În aceeași diagramă este trasată și curba care corespunde gazului saturat la temperatura T_s.

Utilitatea diagramei din figura 5 reiese acum clar: este necesar un gaz saturat corespunzător unei temperaturi de 80°C; pe ordonata curbei V_s/G se obține valoarea corespunzătoare cantității de vapori din gaz, iar abscisa curbei V/G, pentru aceeași ordonată, va indica temperatura de control a saturatorului. Această temperatură datorită unui $\Psi < 1$ este mai mare decît temperatura de saturație corespunzătoare lui p_s.

Variația gradului de saturație cu temperatura este arătată în figura 6 și rezultă ca raport al ordonatelor curbelor din figura 5. Practic, Ψ poate fi considerat constant. Se observă totuși o ușoară tendință de creștere a lui cu temperatura.

Un fapt interesant observat în timpul experiențelor a fost că, o dată cu scăderea nivelului de lichid din saturator, crește temperatura din spațiul de saturație.

Efectuîndu-se o experiență în condițiile de Q = constant și p = constant în regim dinamic, deci cu variația nivelului de lichid în timp, s-a putut pune în evidență variația temperaturii din saturator în funcție de acest nivel.

În figura 7 este arătată această dependență, care se formulează plecînd de la relația (5). Față de nivelurile extreme în funcție de temperatură, după relația (6) rezultă o valoare a raportului:

$$\frac{\Psi_{inf}}{\Psi_{sup}} = 0{,}91,$$

marcînd astfel influența nivelului de lichid din saturator asupra gradului de saturație.

★

Comportarea termodinamică a saturatorului, felul cum este utilizată și transformată energia introdusă în conturul studiat ni le indică randamentul termodinamic. El se definește ca raportul dintre creșterea de energie dorită față de scăderea de energie necesară pentru aceasta:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta E_z}{\Delta E_a}. \tag{9}$$

Calculul acestui randament se efectuează cu ajutorul energiei, respectiv al noțiunii de energie utilizabilă.

Notații

c_p = căldura specifică la presiune constantă, kcal/kg.grd;
E = energia, kcal;
G = debitul de gaz, kg/h;
i = entalpia, kcal/kg;
m' = greutatea moleculară a lichidului;
m'' = greutatea moleculară a gazului;
p = presiunea, kg/cm²;
Q = căldura, kcal/h;
T = temperatura absolută, °K;
v' = volumul specific pentru lichid, l/kg;
v'' = volumul specific pentru vapori, m³/kg;
V = debitul de vapori, kg/h;
x = conținutul de vapori, kg/kg;
Ψ = gradul de saturație;
η = randamentul termic;
η_{th} = randamentul termodinamic.

Indici

a = necesar (exergie);
c = condensat (condensator);
i = număr curent;
l = lichid;
o = ambiant;
s = saturat (saturator);
v = vapori;
z = util (exergie).

Se exemplifică cazul experimental, cu un debit de 5 Nm³/h și temperatura de saturație de 81°C. Presiunea aerului înainte de saturator este de 3,5 atm, în saturator — 2 atm. Încălzirea electrică a saturatorului consumă 1,28 kW.

În condițiile experimentale $\eta_{th} = 5{,}1\%$. O valoare atît de mică se datorește faptului că o energie de calitate cum este cea electrică se utiliza pentru încălzire, unde se degrada. Presupunînd că saturatorul ar fi fost încălzit de la o sursă termică de 100°C, de exemplu abur, randamentul termodinamic ar deveni 19%, deci de peste 3,7 ori mai bun.

Prezența duzelor pentru insuflarea gazului mărește considerabil presiunea din fața saturatorului, mai ales la debite mari. Dacă această cădere de presiune s-ar reduce la zero, randamentul termodinamic ar crește la 11% în cazul încălzirii electrice și la 41% la încălzirea cu abur de 100°C.

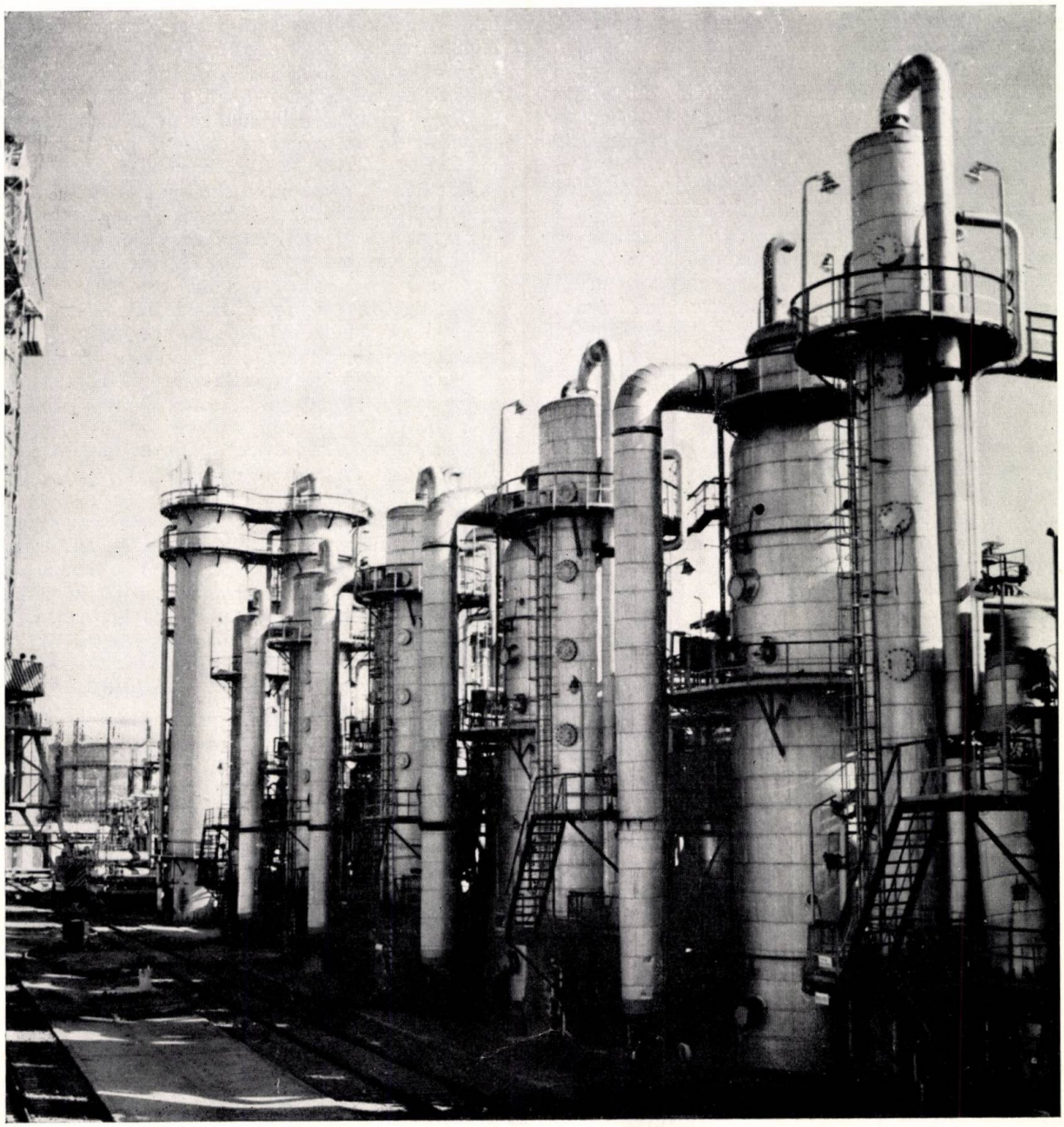
Din exemplul de mai sus reiese clar utilitatea studiului exergetic pentru alegerea celui mai economic mod de exploatare a saturatorului.

Experimentarea acestui tip de saturator a scos în evidență influența parametrilor de regim asupra funcționării lui. A arătat care sînt posibilitățile de reglare și automatizare, precum și condițiile unei utilizări raționale a energiei în exploatarea lui.

Institutul de fizică atomică
Secția Cluj

◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇

Un aspect de la Combinatul chimic — Craiova.



R. Russu, F. Petruc, C. Grozea, Tr. Filotti şi Fr. Gothard

INFLUENŢA UNOR PARAMETRI ASUPRA PROCESULUI DE SINTEZĂ A SITELOR MOLECULARE TIP A*

Într-o lucrare anterioară [1] a fost descrisă o metodă de preparare a sitelor moleculare cu pori de 4 şi 5 Å prin tratarea alcalină a caolinului. Aceste site, preparate la scară-pilot şi apoi industrială, au fost aplicate cu rezultate favorabile în procese de separare şi purificare avansată, permiţînd acumularea unei experienţe utile.

Date fiind caracteristicile superioare de adsorbţie şi de selectivitate ale sitelor sintetizate din soluţii de silicaţi şi aluminaţi de sodiu [2, 3, 4], în continuarea cercetărilor a fost abordat acest domeniu de preparare.

Din majoritatea lucrărilor consultate rezultă că pentru obţinerea unui anumit tip de sită moleculară raportul dintre SiO_2, Al_2O_3 şi Na_2O în masa supusă cristalizării are o valoare determinată [5, 6, 7, 8]. Exprimarea compoziţiei soluţiilor iniţiale şi a masei contactate diferă de la autor la autor, dar, convertind valorile în fracţiuni molare şi comparîndu-le, s-a delimitat domeniul în care raportul dintre SiO_2, Al_2O_3, Na_2O şi H_2O permite obţinerea structurii de sită moleculară 4 Å.

Compararea acestui domeniu cu alte domenii din care se obţin alte site moleculare (tip H, tip W etc.) [9, 10] duce la concluzia că, plecînd de la aceeaşi compoziţie, SiO_2—Al_2O_3—Na_2O, se pot obţine şi alte site moleculare cu alte structuri şi alte proprietăţi. Acestea arată că, în afara parametrului raport între oxizi, sinteza depinde şi de alţi parametri asupra cărora literatura de specialitate nu dă însă indicaţii suficiente.

Obţinerea raportului necesar între oxizi în masa care va fi supusă cristalizării se realizează prin amestecarea [3, 11] soluţiilor sau gelurilor care conţin SiO_2—Al_2O_3—Na_2O. După amestecarea soluţiilor [12,13] rezultă o masă de o anumită consistenţă, din care în etapa următoare se cristalizează sita moleculară. Pentru a orienta cristalizarea masei spre tipul de sită de 4 Å, se menţionează [6] adăugarea cristalelor de sită moleculară preparată anterior în soluţii în timpul contactării lor. Asupra condiţiilor în care se realizează amestecarea soluţiilor sau a gelurilor de oxizi sînt date unele indicaţii în literatura de specialitate. Astfel, se menţionează amestecarea soluţiilor fie la temperatura camerei [6, 7, 8], fie la o temperatură mai ridicată (aproximativ 40°C) [7]. Lucrări ample arată că temperatura de cristalizare poate fi cuprinsă între limite foarte largi (60—450°C) [4, 5, 8, 12, 13, 14, 15], iar timpul poate să varieze într-o oarecare dependenţă de temperatură, de la 5 la 48 de ore [4, 5, 8, 12, 16, 17, 18, 19]; majoritatea autorilor indică însă ca temperatură optimă 90—100°C, iar ca timp optim 5—10 ore.

După cristalizare, lichidul se separă prin filtrare, iar cristalele de pe sită se spală la un anumit *p*H [5, 6, 7, 8, 15, 18, 20, 21, 22], apoi se usucă.

Metoda de preparare a sitei de 4 Å prin sinteză din soluţii de aluminat şi silicat are mai multe variante în ceea ce priveşte obţinerea hidroxizilor sau a oxizilor care participă în sinteză. Astfel, sînt indicate metode care amestecă alumină coloidală [15] cu soluţie de silicat de sodiu sau de bioxid de siliciu coloidal cu soluţie de aluminat de sodiu [18] şi cristalizează masa formată la presiune.

De asemenea, este indicată o metodă de preparare a sitei de 4 Å din soluţii de azotat, silicat şi aluminat de sodiu [21].

Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de cristalizare se menţionează şi adăugarea de săpunuri organice [16] în masa supusă cristalizării.

Din compararea metodelor de obţinere redate, rezultă că cele mai favorabile perspective le prezintă metoda în care se contactează soluţii de aluminat şi silicat, care pare mai accesibilă, oferind în acelaşi timp o bună reproductibilitate a calităţii sitei. Condiţiile de contactare a reactanţilor sînt în aşa fel alese încît în masa precipitată să existe următoarele rapoarte ale componentelor de bază [3, 12, 13]:

$$SiO_2/Al_2O_3 = 0{,}5—2{,}5;\ Na_2O/SiO_2 = 1—3;$$
$$H_2O/Na_2O = 35—200$$

Întrucît rapoartele variază în limite destul de largi, rezultă că procesul de sinteză este puţin influenţat de aceste valori.

Partea experimentală

Studiul parametrilor. Procesul de sinteză a sitelor moleculare cu pori de 4 Å din soluţii de aluminaţi şi silicaţi cuprinde următoarele faze:

* Sinteze şi aplicaţiile unor site moleculare. Nota 6.

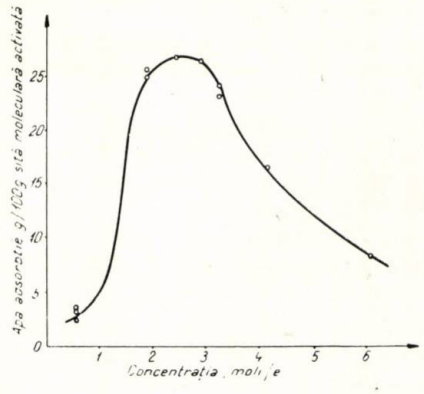


Fig. 1. Variația capacității de adsorbție pentru vapori de apă a sitei moleculare de 4 Å, funcție de concentrația soluțiilor în timpul precipitării.

— prepararea soluțiilor de concentrații stabilite de rețetă;
— amestecarea soluțiilor;
— cristalizarea masei contactate;
— filtrarea și spălarea cristalelor;
— uscarea;
— granularea și activarea.

Pentru prepararea soluțiilor s-a folosit silicatul de sodiu tehnic cu un conținut de 25—27% gr. SiO_2 și 7—9% gr. Na_2O, alumină hidratată, sodă caustică tehnică, apă industrială și deionizată.

La procedeul citat s-au studiat parametrii care intervin în faza de amestecare a soluțiilor și în faza de cristalizare.

Influența concentrației soluției mixte de aluminat și silicat de sodiu. Concentrația a fost exprimată în moli/l oxizi în amestec de soluții supus precipitării, care s-a obținut prin amestecarea de volume egale din cele două soluții de silicat și aluminat de sodiu. Concentrațiile acestor soluții în Al_2O_3, respectiv SiO_2, au fost alese astfel încît soluțiile să fie de volume egale, cantitățile de Al_2O_3 și SiO_2 fiind cele rezultate din rețetă.

S-a studiat un domeniu de concentrații cuprins între 0,77 și 6 moli/l. Din cercetările efectuate a rezultat că randamentul maxim în structură activă, exprimat prin capacitatea de adsorbție, crește cu mărirea concentrației soluțiilor pînă la valoarea de 2,5 moli/l (fig. 1), după care se înregistrează o scădere accentuată. La concentrații mai mari de 3 moli/l, datorită viscozității pronunțate a soluțiilor, manipularea și contactarea lor se fac anevoios, ducînd la formarea unui gel neomogen.

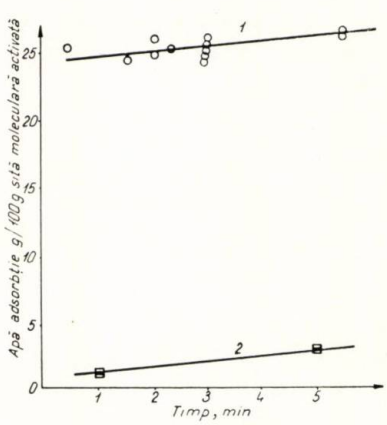


Fig. 2. Variația capacității de adsorbție pentru vapori de apă a sitelor moleculare de 4 Å, funcție de timpul de contactare a soluțiilor:
1 — seria *f* cu doi moli; *2* — seria *f* cu un mol.

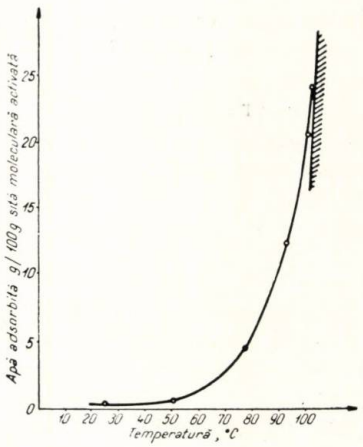


Fig. 3. Variația capacității de adsorbție pentru vapori de apă a sitelor moleculare de 4 Å, funcție de temperatura de cristalizare.

La concentrații mai mici de 2 moli/l, de asemenea, nu este economic să se lucreze din cauza volumului mare al soluțiilor care se amestecă.

Influența temperaturii de amestecare. Încercările făcute între 20 și 40°C au arătat că între aceste limite temperatura influențează într-o mică măsură activitatea sitelor moleculare obținute (fig. 2). În timpul amestecărilor la temperaturi sub 20°C nu se formează precipitat, soluția rămînînd cu atît mai clară cu cît temperatura este mai coborîtă. În acest caz, precipitarea începe o dată cu ridicarea temperaturii amestecului de soluții în baia de cristalizare, obținîndu-se site moleculare cu activitate ridicată.

Influența timpului și a temperaturii de cristalizare. Influența timpului și a temperaturii de cristali-

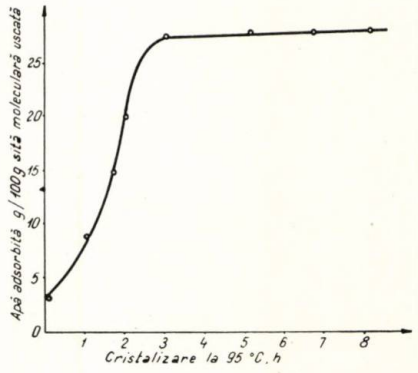


Fig. 4. Variația capacității de adsorbție pentru vapori de apă a sitelor moleculare de 4 Å, funcție de durata timpului de cristalizare.

zare asupra capacității de adsorbție a sitelor moleculare este deosebit de importantă. Temperatura a fost variată între 25 și 100°C și s-a observat că cristalizarea este favorizată de creșterea temperaturii pînă la limita de fierbere a masei contactate (fig. 3). Peste temperatura de fierbere se formează altă structură (sodalit), care nu mai are proprietăți de sită moleculară. S-a constatat, de asemenea, că și creșterea timpului de cristalizare pînă la 3 ore favorizează formarea structurii de sită moleculară (fig. 4). Peste 3 ore nu se mai înregistrează o creștere apreciabilă a capacității de adsorbție.

Modul de caracterizare a sitelor moleculare. Sitele moleculare cu pori de 4 Å, sintetizate după metoda descrisă, au fost caracterizate prin determinarea capacității de adsorbție, analiză chimică, difracție cu raze X, microscopie optică și determinarea densității și a indicelui de refracție.

Determinarea capacității de adsorbție pentru apă s-a efectuat în felul următor: adsorbția s-a făcut dintr-un amestec apă — alcool *n*-butilic, în fază lichidă. După cum s-a constatat ulterior, precizia acestei metode este alterată de adsorbția alcoolului *n*-butilic în porii secundari și pe suprafața exterioară a cristalelor de sită moleculară și de migrarea ionilor de sodiu din structura de sită în amestecul alcool *n*-butilic—apă. Pentru obținerea unor valori reale ale capacității de adsorbție s-a construit o balanță cu fir de cuarț, cu ajutorul căreia s-au determinat izotermele de adsorbție pentru apă și alte substanțe (benzen, *n*-heptan).

Izotermele de adsorbție sînt curbe caracteristice pentru fiecare tip de sită moleculară sau adsorbant. Astfel, sita moleculară cu pori de 4 Å adsoarbe substanțe ale căror molecule au diametrul mai mic decît 4 Å (de exemplu apă) și nu adsoarbe substanțe cu diametrul de peste 4 Å (de exemplu *n*-heptan). În acest fel, făcînd izoterme de adsorbție pentru cîteva substanțe cu diametrul molecular diferit, se poate caracteriza sita moleculară sintetizată. Palierul izotermei cuprins între $p/ps = 0{,}04—0{,}1$ se consideră caracteristic și se identifică cu capacitatea de adsorbție.

Prin analiză chimică s-a stabilit formula:

$$1{,}7 \pm 0{,}2\ SiO_2.Al_2O_3.0{,}75 \pm 0{,}18\ Na_2O.5—7\ H_2O.$$

În limitele erorilor analitice, formula este în concordanță cu compoziția sitelor moleculare de 4 Å citate de literatura de specialitate [2, 8, 11, 15, 19].

Prin metoda difracției razelor X, s-a determinat structura cristalină.

Spectrul de difracție conține liniile la $d_Å = 11{,}9$; 8,7; 7,15, caracteristice pentru site moleculare tip 4 Å [2, 4].

Cristalele au formă riguros cubică, observată la un microscop cu o putere de mărire de 900 de ori, specifică sitelor moleculare cu pori de 4 Å și dimensiuni cuprinse între 0,1 și 0,4 μ (funcție de condițiile de preparare). Determinarea capacității de adsorbție s-a făcut cu ajutorul balanței cu fir de cuarț, cu sensibilitatea de 8 cm/10 mg. S-au determinat izotermele de adsorbție ale apei, *n*-heptanului și benzenului. Capacitatea de adsorbție a sitelor obținute în condițiile de lucru optime se ridică la 25—27 g apă/100 g sită activată. Din izotermele de adsorbție s-a calculat suprafața specifică pentru care s-au găsit valori de 600—800 m^2/g.

Densitatea reală s-a determinat prin cîntărire în hidrocarburi ($d_{20} = 1{,}8—2{,}05$), iar indicele de refracție prin metoda de imersie a franjelor lui Becke ($n_D^{20} = 1{,}39—1{,}41$). Ambele valori sînt în concordanță cu indicațiile din literatura de specialitate [2, 4].

Sitele moleculare cu pori de 4 Å au fost încercate în procese de uscare (aer, dizolvanți, motorină etc.), cu bune rezultate. Sitele moleculare cu pori de 5 Å, obținute din sitele de 4 Å prin schimb de ioni Na cu Ca, au fost experimentate la denormalizarea fracțiunilor petroliere.

Bibliografie

1. Ciocoiu, P., Dinescu, A., Gothard, Fr., Minea, I., Russu, R. și Solacolu, S. În: Rev. Chim., **15**, nr. 7, 1964, p. 404.
2. Breck, D. W., Ewerswole, W. G. și Milton, R. M. În: J.A.C.S., **23**, nr. 12, 1963, p. 5 963.
3. Madar, J. și Madac, C. Brevet cehoslovac 108230, 1964.
4. Hersch, Ch. Molecular sieves, Reinhold Publishing, New York, 1961.
5. *** Brevet S.U.A. 3032395, 1962.
6. *** Brevet S.U.A. 3071434, 1962.
7. Weber, H. Brevet S.U.A. 3058805, 1962.
8. Ralek, M., Jiru, P. și Grubner, O. În: Coll. Czech. Chem. Comm. **27**, 1962, p. 142.
9. Milton, R. M. Brevet S.U.A. 3010789, 1962.
10. Milton, R. M. Brevet S.U.A. 3012853, 1962.
11. Nikolina, V. și Neimark, I. E. În: Usp. Himii, **9**, 1960, p. 1 088.
12. *** Union Carbide, Linde Co. Brevet S.U.A. 2882243, 1959.
13. *** Union Carbide, Linde Co. Brevet S.U.A. 2882244, 1959.
14. Polak, F. și Wilkosz, I. În: Chem. Przem., **40**, nr. 8, 1961, p. 465.
15. Tsitsishvili, G. V. În: Soobșcenie Ak. Nauk Gruz. SSR, 1962.
16. *** În: Azerb. Him. Jurnal, **4**, 1962, p. 65.
17. Heinze, G. și Podschus, E. Brevet belgian 621848, 1963.
18. Jdanov, N. În: Sintet. Tseoliti, 1962, p. 105.
19. Jdanov, S. P. și Buntar, N. V. În: DAN SSSR, **138**, 1961, p. 119.
20. Dzierzanowski, F. J. Brevet S.U.A. 3094383, 1963.
21. Mirski, V. și Mitrofanov, M. R. În: Him. i. tehn. topliv i masel, **10**, 1960, p. 160.
22. Neimark, I. E. și Lukaș, A. E. În: DAN. Koll, Jurn. **23**, nr. 4, 1961 p. 454—461.

Pregătirea economică a studenților facultăților de chimie industrială reprezintă, în lumina sarcinilor trasate prin Directivele celui de-al IX-lea Congres al P.C.R., una dintre laturile importante în formarea complexă a inginerilor chimiști.

Autorul pune în discuție felul în care această pregătire se realizează în prezent pentru ca pe baza opiniilor ce vor fi exprimate să se poată lua în considerare direcțiile de îmbunătățire, astfel încît să se asigure condiții optime pentru formarea gîndirii tehnico-economice a viitorilor ingineri.

H. Grigoriu

PREGĂTIREA ECONOMICĂ A VIITORILOR INGINERI CHIMIȘTI

Înscrisă între obiectivele importante ale politicii partidului și statului nostru, dezvoltarea și perfecționarea continuă a învățămîntului de toate gradele se realizează cantitativ și calitativ corespunzător nevoilor fiecărei etape de construcție socialistă.

Creșterea numerică corelată cu creșterea producției în condițiile în care aceasta se realizează în cea mai mare parte pe seama creșterii productivității muncii rezolvă și problema majoră a utilizării integrale a potențialului de muncă de care dispune țara.

Numărul mediu scriptic al salariaților din industrie a crescut de la 813,5 mii în 1950 la 1 588,3 mii în 1964, iar dezvoltarea impetuoasă a chimiei a determinat în aceeași perioadă o creștere de la 21,2 mii la 82,3 mii salariați.

Aspectul calitativ legat organic de revoluția tehnico-științifică contemporană se reflectă în cerințele mereu sporite ce se pun în pregătirea cadrelor în toate formele de învățămînt.

Noua etapă de dezvoltare a economiei țării cere și soluționarea corespunzătoare a acestor probleme, care înseamnă pregătirea a circa 550 000 cadre, din care 310 000 muncitori calificați prin școli, 130 000 cadre medii de specialitate și 110 000 cadre cu pregătire superioară. Pentru aceștia din urmă, se arată în raportul Comitetului Central al Partidului Comunist Român prezentat la cel de-al IX-lea Congres de către tovarășul Nicolae Ceaușescu, un accent deosebit se va pune pe învățămîntul superior tehnic și economic, chemat să pregătească specialiști de înaltă calificare pentru nevoile complexe ale organizării și conducerii întregii activități de producție.

Acest obiectiv stabilit cu toată claritatea prin documentele Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român indică totodată locul, rolul și importanța pregătirii economice a viitorilor ingineri.

Propria experiență și rezultatele obținute în străinătate arată că ingineria chimică include în mod organic elementul economic.

Într-o serie de definiții ale ingineriei chimice * adoptate în S.U.A. și în alte țări din vestul Europei se arată că dacă științele fundamentale ale acesteia sînt chimia, fizica și matematica, științele economice reprezintă îndreptarul ei în practică sau «inginerul chimist este înainte de toate un inginer; domeniul său este fabricația la scară industrială. Obiectivul principal este atingerea scopului într-un termen fixat și în forma cea mai economică. Domeniile principale ale competenței sale sînt: termodinamica, mecanica fluidelor, fenomenele de transfer de materie și de energie (mai cu seamă calorică), cinetica chimică, științele economice».

Într-un articol publicat în revista Societății de chimie «D. I. Mendeleev» din U.R.S.S. se subliniază necesitatea realizării unui complex de măsuri pentru a îndeplini cererea ca fiecare inginer să fie economist.

Dacă necesitatea pregătirii economice a viitorilor ingineri chimiști este unanim recunoscută, căile de realizare a acestui obiectiv ridică, după cum este și firesc, o serie de probleme a căror rezolvare se poate găsi, pe baza generalizării experienței, în funcție de condițiile concrete ale sistemului de pregătire a cadrelor practicat în fiecare țară în parte.

În afară de corelația general-particular, alte elemente de bază care trebuie luate în considerare sînt: activitatea actualilor studenți din facultățile de chimie industrială va cuprinde toată perioada de la absolvire pînă la sfîrșitul acestui secol și poate o perioadă din secolul XXI, o dinamică tot mai rapidă a progresului științific și tehnic cu importante implicații economice, deplasarea din ce în ce mai accentuată a muncii inginerești de la exploatarea curentă la munca de concepție — cercetarea și proiectarea —, introducerea calculatoarelor electronice în toate sferele de activitate.

În aceste condiții, orientarea viitorului inginer chimist în problemele economice cu care, inevitabil, se întîlnește de la conceperea pînă la transpunerea la scară industrială a unui proces tehnologic și conducerea lui trebuie astfel făcută încît să i se asigure și în acest domeniu capacitatea de dezvoltare în viitor, adaptarea la noile cerințe ce vor interveni în cursul activității sale.

Planurile de învățămînt ale facultăților de chimie industrială actualmente în vigoare prevăd două discipline cu caracter economic, în afară de economia politică inclusă în științele sociale, care se predau studenților, și anume: economia, organizarea și planificarea industriei chimice și evidența și analiza activității economice a întreprinderilor chimice. Rolul principal în asigurarea însușirii de către viitorii ingineri a cunoștințelor economice revine disciplinei de economie, organizare și planificare.

Obiectul acestei discipline îl constituie procesele economice de organizare și de planificare care au loc în industria și întreprinderea chimică. Cursul studiază modul de acțiune a legilor economice ale socialismului, legitățile după care se desfășoară procesele economice în condițiile specifice ale chimiei, principiile de organizare și de planificare.

Cursul de economie, organizare și planificare studiază politica economică a partidului și statului nostru oglindită în directivele și măsurile luate în vederea dezvoltării continue a întregii economii naționale pe linia creării unei economii diversificate, complex și multilateral dezvoltată, care să permită atragerea în circuitul economic a tuturor resurselor naturale și de forță de muncă ale țării.

Cursul studiază căile cele mai eficiente sub aspect economic, organizatoric și al planificării, pentru realizarea politicii economice, ceea ce îi asigură o strînsă legătură cu practica.

După cum se știe, în toate activitățile pe care le desfășoară, atît în cadrul producției, ca organizator și conducător

* Bratu, Em. Ingineria chimică, Rev. Chim., **15**, nr. 8, 1964, p. 515.

al acestui proces, cît şi în activitatea de cercetare şi proiectare, în faţa inginerului chimist se ridică o multitudine de probleme economice, care au ca element esenţial determinarea soluţiei cu eficienţă economică maximă. Pornind de la aceste considerente, în cadrul disciplinei de economie, organizare şi planificare se studiază în mod deosebit eficacitatea economică a măsurilor tehnice şi economice a căror aplicare solicită cheltuieli materiale şi de muncă vie în vederea găsirii soluţiilor optime care să ducă la creşterea productivităţii muncii, la reducerea preţului de cost şi la îmbunătăţirea calităţii produselor.

În condiţiile creşterii continue a producţiei chimice într-un ritm care situează industria chimică în fruntea ramurilor industriale, ale dinamicii deosebite a introducerii progresului tehnic, ale organizării producţiei în combinate chimice cu structură complexă şi de mari capacităţi, ale creşterii ponderii ramurii în exportul ţării, problemele menţionate capătă o deosebită importanţă.

Alte aspecte esenţiale ce trebuie luate în considerare la orientarea cursului se referă la necesitatea utilizării metodelor moderne de calcul. Procesul de matematizare a ingineriei chimice, folosirea calculatoarelor electronice în munca de cercetare, proiectare şi optimizare a proceselor tehnologice care se impun ca o necesitate obiectivă determină şi obligativitatea folosirii metodelor moderne de calcul în problemele economice. Evident, fără a ajunge la o matematizare artificială a cursului şi ţinînd seamă de faptul că în economie aplicarea aparatului matematic este un auxiliar preţios, elementul determinant fiind analiza calitativă.

Legătura cu cerinţele producţiei trebuie să constituie, de asemenea, un obiectiv important, iar în acest sens sarcina constă în a generaliza practica, şi nu în a prezenta o copiere mecanică a acesteia.

Realizarea acestui obiectiv implică reducerea problemelor cu caracter descriptiv şi accentuarea acelor aspecte de generalizare care contribuie la formarea aprecierii tehnico-economice, legate de practică.

În acest fel, noţiunile prezentate vor permite nu numai cunoaşterea situaţiei la un moment dat, dar şi perspectivele, tendinţele de dezvoltare şi felul în care ele pot fi controlate şi dirijate.

Transpunerea în practică a elementelor de principiu menţionate pentru a asigura pregătirea economică a viitorilor ingineri chimişti în cele mai bune condiţii necesită rezolvarea adecvată a unui complex de probleme, şi anume: plasarea disciplinelor economice în planul de învăţămînt, structura acestor discipline, aspectele economice din cursurile tehnologice, proiectele de an şi de diplomă, practica în producţie, forme postuniversitare de pregătire.

Pentru disciplina de economie, organizare şi planificare planul de învăţămînt al facultăţilor de chimie industrială prevede cîte trei ore de curs în cele două semestre ale anului IV şi două ore de seminar în semestrul al II-lea, iar pentru evidenţa şi analiza activităţii economice, patru ore de curs în ultimul semestru al anului V. Ele se predau, deci, în acelaşi interval de timp cu tehnologiile, ceea ce creează oarecari dificultăţi în stabilirea legăturii organice dintre economie şi tehnologie, dar în situaţia actuală altă soluţie nu este posibilă.

Elementul esenţial este, firește, structura, respectiv conţinutul cursului de economie, organizare şi planificare. Programa în vigoare cuprinde 22 de capitole, care pot fi grupate în trei părţi: rolul industriei şi al industriei chimice în ansamblul economiei naţionale (trei capitole), eficienţa economică a investiţiilor şi progresului tehnic în industria chimică (trei capitole), organizarea şi planificarea ramurii şi întreprinderii chimice (16 capitole). Ponderea cea mai mare este acordată, firesc, problemelor de organizare şi de planificare, şi mai cu seamă la nivelul întreprinderilor, deoarece activitatea inginerilor se desfăşoară, în primul rînd, în întreprinderi.

În tratarea problemelor generale ale economiei de ramură se începe cu rolul industriei şi al industriei chimice în dezvoltarea complexului economic naţional al Republicii Socialiste România. Aceasta se motivează atît pe considerentul tratării logice a problemelor de la general la particular, cît şi pentru a preciza locul ramurii în dezvoltarea acestui complex. În acest scop se porneşte de la structura pe ramuri a economiei naţionale şi apoi, în ordine descendentă, la structura pe ramuri a industriei, cu reliefarea ramurilor hotărîtoare în cadrul cărora, după cum se ştie, se înscrie şi industria chimică. În mod logic se continuă cu analiza rolului industriei chimice în economia noastră, prezentîndu-se: chimizarea producţiei, condiţiile materiale ale dezvoltării industriei chimice — baza de materii prime, baza energetică, construcţia de utilaj chimic, dezvoltarea industriei chimice în ţara noastră pînă în anul 1970.

Prima parte se încheie cu situaţia industriei chimice pe plan mondial. Studenţii au astfel posibilitatea să cunoască tendinţele de dezvoltare pe plan mondial, încadrarea industriei chimice din ţara noastră în aceste tendinţe şi principalele aspecte privind comerţul exterior în domeniul chimiei.

Eficienţa economică a investiţiilor şi progresului tehnic se examinează sub aspectul formelor organizării producţiei sociale, în special combinarea, al repartizării teritoriale şi, îndeosebi, al eficacităţii economice a introducerii tehnicii noi şi al utilizării investiţiilor în industria chimică.

Specificul industriei chimice în ceea ce priveşte existenţa mai multor procese tehnologice pentru obţinerea aceleiaşi producţii determină necesitatea unei analize complexe, pe baza indicatorilor de eficienţă, care să permită determinarea soluţiei optime în condiţiile ţării noastre. În acest domeniu, poate mai mult ca oriunde, studenţii trebuie să dobîndească imaginea clară a legăturii organice dintre tehnologie şi economie. În aceeaşi ordine de idei, utilizarea cu maximum de eficienţă a importantelor fonduri de investiţii alocate industriei chimice necesită cunoaşterea răspunderii deosebite ce revine cercetătorilor şi proiectanţilor care lucrează în această ramură, obligaţia de a găsi cele mai eficiente soluţii în realizarea proceselor tehnologice.

Cercetarea fundamentală şi aplicativă ca bază a progresului tehnic se examinează sub aspectul organizării, acordîndu-se importanţa cuvenită eficacităţii economice a cercetării în industria chimică.

Organizarea şi planificarea ramurii şi întreprinderii chimice cuprinde cunoştinţele necesare viitorilor ingineri în ceea ce priveşte aspectele economice ale activităţii lor în producţie. În etapa actuală, îmbunătăţirea activităţii întreprinderilor reprezintă un obiectiv de importanţă majoră. După cum a arătat tov. Alexandru Bîrlădeanu la Congresul al IX-lea al P.C.R. « perfecţionarea conducerii economiei naţionale din partea organelor centrale va fi eficace numai în măsura în care aceasta se va reflecta direct în îmbunătăţirea organizării şi conducerii muncii în întreprinderi, celulele de bază în care se înfăptuieşte concret progresul, în eficacitatea factorilor economici fundamentali — oamenii şi tehnica».

De competenţa acestor oameni, şi în primul rînd a acelora care conduc producţia, depinde eficacitatea măsurilor de îmbunătăţire a activităţii în întregul complex economic.

În mod corespunzător se asigură, prin curs, cunoaşterea de către studenţi a trăsăturilor principale ale întreprinderii socialiste, ale organizării proceselor de bază şi activităţilor auxiliare, ale organizării conducerii industriei şi întreprinderi chimice.

Într-un capitol relativ dezvoltat se tratează elementele de bază privind amenajarea tehnică a unei întreprinderi chimice, respectiv planul general, cu stabilirea procesului de fabricaţie, zonificarea teritoriului, organizarea reţelelor tehnice etc.

Existenţa acestui capitol în cursul de economie, organizare şi planificare reflectă o deficienţă deosebit de importantă a actualului plan de învăţămînt al facultăţilor de chimie industrială, şi anume lipsa unui curs de proiectare.

Această lacună se cere a fi cît mai repede remediată, includerea unor noţiuni de bază de proiectare în pregătirea viitorilor ingineri fiind imperios necesară.

Metodologia planificării, sub aspectele ei principale, fără descrieri de instrucţiuni şi formulare, este necesară inginerului tehnolog pentru viitoarea colaborare cu economiştii din întreprindere.

Fiind astfel stabilit cadrul general organizatoric şi de planificare, în continuare se prezintă probleme de producţie — capacităţi, plan, calitatea produselor —, de planificare a dezvoltării tehnicii în întreprinderile chimice, de organizare şi planificare a aprovizionării, probleme de muncă şi salarii — organizarea muncii, normarea tehnică, salarizarea, planul de muncă şi salarii —, planul preţului de cost şi cel financiar, precum şi toate elementele fiind cunoscute, planul măsurilor tehnico-organizatorice.

În toate problemele menţionate firul conducător este tratarea sub aspectul fundamentării economice a legăturii dintre tehnologie şi economie.

În ceea ce privește cursul de evidență și analiza activității economice, acesta urmărește însușirea de către studenți a elementelor esențiale ale celor trei forme de evidență folosite în întreprinderi, a calculațiilor prețului de cost și, în special, analiza economică a activității, urmărindu-se aprofundarea acesteia pînă la determinarea influențelor tehnologice asupra indicatorilor economici.

Includerea în structura facultăților de chimie industrială a unor secții cu profile diferite, tehnologie anorganică și organică, materiale de construcții, chimizarea combustibililor și altele, ridică problema diferențierii sub acest aspect a cunoștințelor economice prezentate studenților. În mod evident, la cursurile economice care se predau pe facultate acest lucru nu este posibil și nici chiar necesar în măsura în care se realizează o colaborare eficientă între disciplinele tehnologice și cele economice. Aprofundarea aspectelor economice în cursurile tehnologice apare ca o necesitate obiectivă, aici existînd depline posibilități pentru tratarea, în condițiile specifice ale tehnologiilor respective, a unor probleme, ca: motivarea și sub aspect economic a soluțiilor alese privind procese tehnologice, materii prime, instalații; căile de utilizare în condiții optime a capacităților de producție, posibilitățile de reducere a consumurilor specifice de materii prime, materiale, energie, acțiunile posibil de realizat pentru îmbunătățirea calității produselor, stabilirea ecuației de economicitate la optimizarea proceselor. Stabilirea legăturilor profunde dintre tehnologie și economie pe această cale va arăta studenților importanța și amploarea problemei, îi va obișnui cu gîndirea tehnico-economică.

În același context se înscrie realizarea unei analize economice în proiectele de an și, mai ales, la cele de diplomă. Catedrele tehnologice au obligația să orienteze lucrările de diplomă astfel încît viitorul inginer să fie obligat la o amplă justificare tehnico-economică a proiectului.

Caracterul de sinteză al acestei lucrări, contribuția creatoare a studentului la găsirea soluției optime în rezolvarea problemei puse sînt tot atîtea elemente care duc la necesitatea unei astfel de justificări.

Practica în producție, parte integrantă a procesului de învățămînt, permite, în actuala reglementare, studenților care au frecventat cursurile anului IV, o cunoaștere amănunțită a activității întreprinderilor. Cunoașterea modului de realizare a proceselor tehnologice în uzinele și combinatele chimice este cel mai bun prilej de a studia pe viu felul în care se îmbină în practică tehnologia și economia. De aici decurge necesitatea includerii în programele de practică a problemelor economice care s-ar putea referi în principal la următoarele aspecte: utilizarea capacităților de producție, reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale, energie, valorificarea deșeurilor, măsurile tehnico-organizatorice realizate sau în curs de realizare.

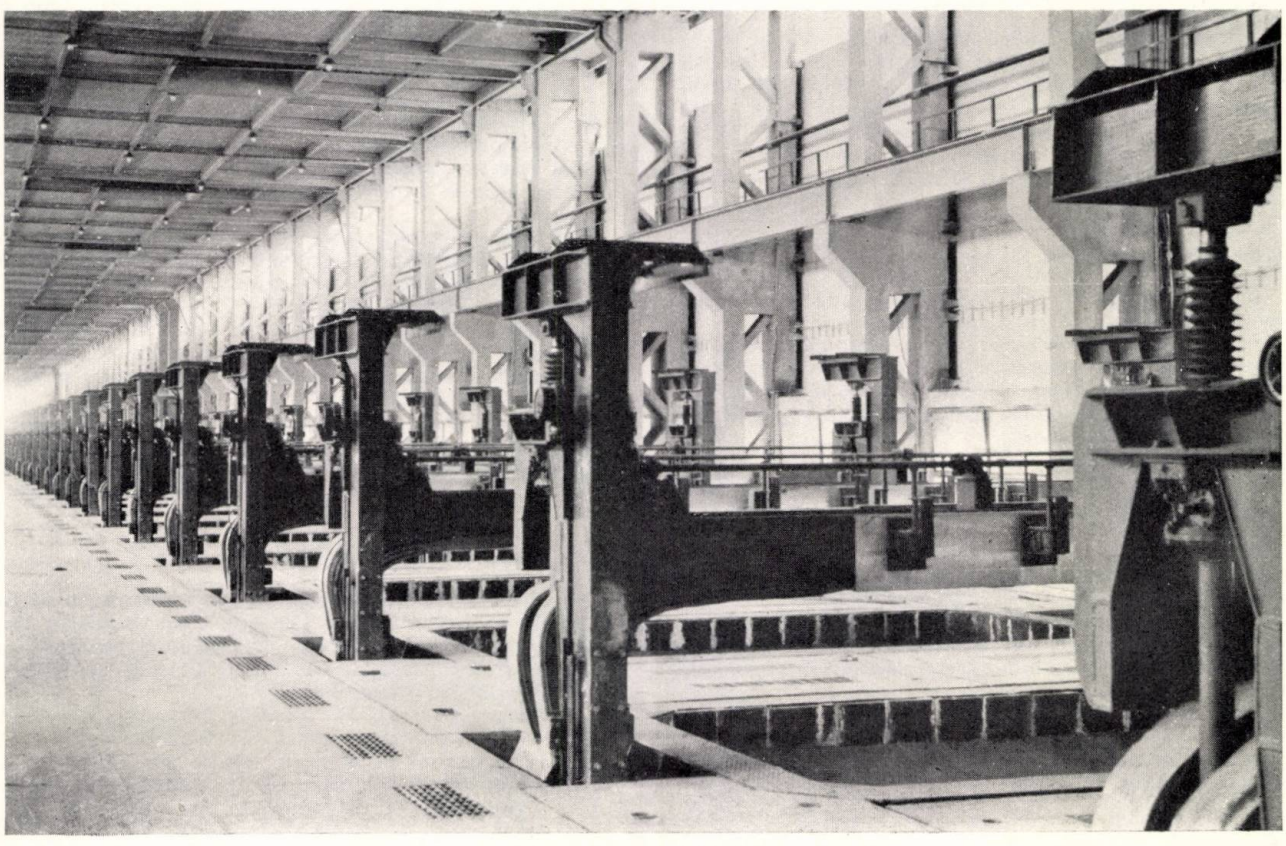
Justificarea economică a cercetărilor prevăzute în planul întreprinderii, liniile de dezvoltare a acesteia în perspectivă ar putea intra de asemenea în preocupările studenților în perioada de practică.

Pregătirea de bază pe care o asigură facultatea oricît de bine ar fi orientată și ar asigura capacitatea de adaptare la noile cerințe ce apar în decursul activității inginerilor chimiști nu exclude, ci dimpotrivă presupune, utilizarea celor mai indicate forme de împrospătare periodică a cunoștințelor acestora.

S-a urmărit atingerea acestui obiectiv prin cursurile organizate pentru ingineri de către Ministerul Industriei Chimice și prin învățămîntul postuniversitar pentru specialitatea de ingineri economiști. Abandonarea acestuia din urmă pentru diferite considerente lasă deschisă problema perfecționării inginerilor în probleme economice.

Or, practica a arătat că tocmai după începerea activității în producție, cînd tinerii ingineri preiau conducerea proceselor și mai tîrziu a secțiilor și serviciilor, aceste probleme apar pe primul plan. Neanticipînd asupra soluțiilor ce ar putea fi adoptate se consideră că, indiferent de formele utilizate, acestea vor trebui să prevadă și îmbunătățirea pregătirii economice a inginerilor din producție.

Prin punerea în discuție a principalelor elemente care caracterizează actuala orientare în pregătirea economică a viitorilor ingineri chimiști se urmărește ca, pe baza experienței celor ce în activitatea zilnică au de rezolvat probleme din acest domeniu, activitatea pedagogică să fie îmbunătățită și să corespundă din ce în ce mai mult nevoilor reale ale industriei noastre chimice.



Un aspect de la uzina de aluminiu „ALRO"—Slatina.

PROTECȚIA muncii

Maria Ivănescu și Gh. Tobă

STUDIUL CONDIȚIILOR DEGAJĂRILOR NOCIVE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE FABRICARE A CLORURII DE ALUMINIU

Asigurarea condițiilor de securitatea muncii în industria chimică a creat necesitatea studierii condițiilor de degajări nocive în instalațiile de fabricație, la un nivel corespunzător tehnicii moderne aplicate.

În lucrarea de față se redau datele toxicologice privind fabricarea clorurii de aluminiu, care să poată fi folosite la proiectarea și exploatarea unor instalații similare.

Producția mondială a clorurii de aluminiu a început să ia amploare după terminarea primului război mondial și este în continuă creștere pe măsură ce sînt studiate și aplicate proprietățile de catalizator ale clorurii de aluminiu în nenumărate sinteze chimice.

Principiile de bază ale procedeelor curent folosite sînt următoarele:

— acțiunea clorului asupra unui amestec de bauxită și cărbune (M a x a f i), acțiunea fosgenului asupra bauxitei (W ü r s t e r), sau acțiunea clorului și a oxidului de carbon asupra unui amestec de caolin și cocs (K a z a r m o v s k i) [1];

— acțiunea acidului clorhidric asupra aluminiului [2];

— acțiunea acidului clorhidric asupra aluminei [2];

Procedeul tehnologic utilizat în secția cercetată este arătat schematic în figura 1.

Noxele teoretic probabile

În cele ce urmează se vor descrie noxele probabile, stabilite teoretic, anterior cercetării experimentale.

Fazele procesului tehnologic sînt: prepararea oxidului de carbon, brichetarea, uscarea și calcinarea caolinului, clorurarea brichetelor de caolin calcinate, condensarea clorurii de aluminiu tehnice și purificarea gazelor de evacuare; purificarea clorurii de aluminiu tehnice.

Prepararea oxidului de carbon. Oxidul de carbon se prepară într-o instalație cu funcționare continuă cu ajutorul unui grup de generatoare. Încărcarea cocsului în generatoare este o operație periodică.

Noxa ce poate apărea este oxidul de carbon, produsul principal al fazei de fabricație (CO 92%), care circulă prin instalație cu presiunea de 500 mm C.A.

Degajările eventuale de oxid de carbon se pot datora scăpărilor din diverse puncte ale instalației (îmbinări, dispozitive de deschidere-închidere, închizătoare hidraulice, presetupele pompelor etc.).

Brichetarea, uscarea și calcinarea caolinului. Faza funcționează continuu și mecanizat, cu excepția depozitării în grămezi. Măcinarea și descărcarea brichetelor din conveiere sînt operații periodice.

În această fază poate apărea ca nocivitate în spațiul de lucru pulberea de caolin, care conține 56% bioxid de siliciu.

Degajările se pot întîlni mai frecvent la locurile deschise din instalație (depozit, colergang, conveiere).

Clorurarea brichetelor de caolin calcinate. Clorurarea caolinului se face cu un amestec de clor și oxid de carbon, într-un cuptor vertical, la temperatura de 1 200°C:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3CO \rightarrow 2AlCl_3 + 3CO_2 + Q$$

Simultan cu clorurarea aluminiului are loc și clorurarea celorlalți componenți ai caolinului, obținîndu-se, alături de $AlCl_3$, și $FeCl_3$, $SiCl_3$, $TiCl_4$, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, precum și gaze, ca CO_2, $COCl_2$, HCl. Gazele de reacție mai conțin și un exces de Cl_2 și CO (materii prime).

Încărcarea cuptorului cu brichete, descărcarea cuptorului și măsurarea temperaturii zonei de reacție se efectuează periodic.

Noxele ce pot apărea în decursul procesului de clorurare sînt: clor, oxid de carbon, fosgen și acid clorhidric.

Asupra posibilităților de formare a fosgenului este de remarcat că scăderea temperaturii în zona de reacție și excesul de clor pot duce la formarea unei cantități crescute de fosgen în cuptor.

Fosgenul se poate forma și la întuneric prin sinteză din clor și oxid de carbon, în prezență de catalizatori. Unul dintre brevete preconizează folosirea clorurii de aluminiu drept catalizator, la temperatura de 30—35°C [3].

Desigur că trecînd prin zonele de temperatură de 800°C fosgenul se disociază total în clor și oxid de carbon [4], dar se reface pe măsură ce fluxul de gaze trece prin zonele cu temperatură mai mică.

Acidul clorhidric poate apărea atît în cuptor prin reacția dintre clor și hidrogen cît și la degajările de gaze de reacție, care conțin clorură de aluminiu susceptibilă de a se descompune în aer (în prezența umidității), cu formare de acid clorhidric:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Întrucît procesul tehnologic prevede o ușoară presiune în cuptorul de clorurare (5—10 mm C.A.), degajările sînt teoretic posibile la deschiderile indirecte (prin buncărele de încărcare și descărcare ale cuptorului), ca și la deschiderile directe (măsurarea temperaturii).

Condensarea clorurii de aluminiu tehnice și purificarea gazelor de evacuare. Condensarea se realizează la 40—60°C. Descărcarea clorurii de aluminiu tehnice din condensatoare se face prin intermediul buncărelor cu șibăre, în conteinere

PROTECȚIA muncii

Maria Ivănescu și Gh. Tobă

STUDIUL CONDIȚIILOR DEGAJĂRILOR NOCIVE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE FABRICARE A CLORURII DE ALUMINIU

Asigurarea condițiilor de securitatea muncii în industria chimică a creat necesitatea studierii condițiilor de degajări nocive în instalațiile de fabricație, la un nivel corespunzător tehnicii moderne aplicate.

În lucrarea de față se redau datele toxicologice privind fabricarea clorurii de aluminiu, care să poată fi folosite la proiectarea și exploatarea unor instalații similare.

Producția mondială a clorurii de aluminiu a început să ia amploare după terminarea primului război mondial și este în continuă creștere pe măsură ce sînt studiate și aplicate proprietățile de catalizator ale clorurii de aluminiu în nenumărate sinteze chimice.

Principiile de bază ale procedeelor curent folosite sînt următoarele:

— acțiunea clorului asupra unui amestec de bauxită și cărbune (M a x a f i), acțiunea fosgenului asupra bauxitei (W ü r s t e r), sau acțiunea clorului și a oxidului de carbon asupra unui amestec de caolin și cocs (K a z a r m o v s k i) [1];

— acțiunea acidului clorhidric asupra aluminiului [2];

— acțiunea acidului clorhidric asupra aluminei [2];

Procedeul tehnologic utilizat în secția cercetată este arătat schematic în figura 1.

Noxele teoretic probabile

În cele ce urmează se vor descrie noxele probabile, stabilite teoretic, anterior cercetării experimentale.

Fazele procesului tehnologic sînt: prepararea oxidului de carbon, brichetarea, uscarea și calcinarea caolinului, clorurarea brichetelor de caolin calcinate, condensarea clorurii de aluminiu tehnice și purificarea gazelor de evacuare; purificarea clorurii de aluminiu tehnice.

Prepararea oxidului de carbon. Oxidul de carbon se prepară într-o instalație cu funcționare continuă cu ajutorul unui grup de generatoare. Încărcarea cocsului în generatoare este o operație periodică.

Noxa ce poate apărea este oxidul de carbon, produsul principal al fazei de fabricație (CO 92%), care circulă prin instalație cu presiunea de 500 mm C.A.

Degajările eventuale de oxid de carbon se pot datora scăpărilor din diverse puncte ale instalației (îmbinări, dispozitive de deschidere-închidere, închizătoare hidraulice, presetupele pompelor etc.).

Brichetarea, uscarea și calcinarea caolinului. Faza funcționează continuu și mecanizat, cu excepția depozitării în grămezi. Măcinarea și descărcarea brichetelor din conveiere sînt operații periodice.

În această fază poate apărea ca nocivitate în spațiul de lucru pulberea de caolin, care conține 56% bioxid de siliciu.

Degajările se pot întîlni mai frecvent la locurile deschise din instalație (depozit, colergang, conveiere).

Clorurarea brichetelor de caolin calcinate. Clorurarea caolinului se face cu un amestec de clor și oxid de carbon, într-un cuptor vertical, la temperatura de 1 200°C:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3CO \rightarrow 2AlCl_3 + 3CO_2 + Q$$

Simultan cu clorurarea aluminiului are loc și clorurarea celorlalți componenți ai caolinului, obținîndu-se, alături de $AlCl_3$, și $FeCl_3$, $SiCl_3$, $TiCl_4$, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, precum și gaze, ca CO_2, $COCl_2$, HCl. Gazele de reacție mai conțin și un exces de Cl_2 și CO (materii prime).

Încărcarea cuptorului cu brichete, descărcarea cuptorului și măsurarea temperaturii zonei de reacție se efectuează periodic.

Noxele ce pot apărea în decursul procesului de clorurare sînt: clor, oxid de carbon, fosgen și acid clorhidric.

Asupra posibilităților de formare a fosgenului este de remarcat că scăderea temperaturii în zona de reacție și excesul de clor pot duce la formarea unei cantități crescute de fosgen în cuptor.

Fosgenul se poate forma și la întuneric prin sinteză din clor și oxid de carbon, în prezență de catalizatori. Unul dintre brevete preconizează folosirea clorurii de aluminiu drept catalizator, la temperatura de 30—35°C [3].

Desigur că trecînd prin zonele de temperatură de 800°C fosgenul se disociază total în clor și oxid de carbon [4], dar se reface pe măsură ce fluxul de gaze trece prin zonele cu temperatură mai mică.

Acidul clorhidric poate apărea atît în cuptor prin reacția dintre clor și hidrogen cît și la degajările de gaze de reacție, care conțin clorură de aluminiu susceptibilă de a se descompune în aer (în prezența umidității), cu formare de acid clorhidric:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Întrucît procesul tehnologic prevede o ușoară presiune în cuptorul de clorurare (5—10 mm C.A.), degajările sînt teoretic posibile la deschiderile indirecte (prin buncărele de încărcare și descărcare ale cuptorului), ca și la deschiderile directe (măsurarea temperaturii).

Condensarea clorurii de aluminiu tehnice și purificarea gazelor de evacuare. Condensarea se realizează la 40—60°C. Descărcarea clorurii de aluminiu tehnice din condensatoare se face prin intermediul buncărelor cu șibăre, în conteinere

prevăzute cu capace. Clorura de aluminiu necondensată trece la separarea în cicloane, de unde se descarcă asemănător. Fluxul tehnologic se continuă cu purificarea gazelor de evacuare care se realizează într-o cameră prevăzută cu morişti pentru pulverizarea apei, în vederea unei absorbţii mai eficiente a gazelor reziduale. Clorul se reduce cu bioxid de sulf.

Noxele probabile ale acestei faze sînt: acid clorhidric, clor, oxid de carbon şi fosgen.

Purificarea clorurii de aluminiu tehnice (sublimare). Clorura de aluminiu tehnică se supune sublimării în retorte la 180—200°C, cu adaos de clorură de sodiu şi şpan de aluminiu, în curent de azot. Gazele de evacuare sînt conduse într-o cameră de absorbţie asemănătoare celei de la faza de condensare. Retortele de sublimare funcţionează continuu. Încărcarea cu clorură de aluminiu tehnică şi ambalarea clorurii de aluminiu finite sînt operaţii periodice.

În această fază, noxa teoretic probabilă este acidul clorhidric degajat în timpul manipulării clorurii de aluminiu sublimate.

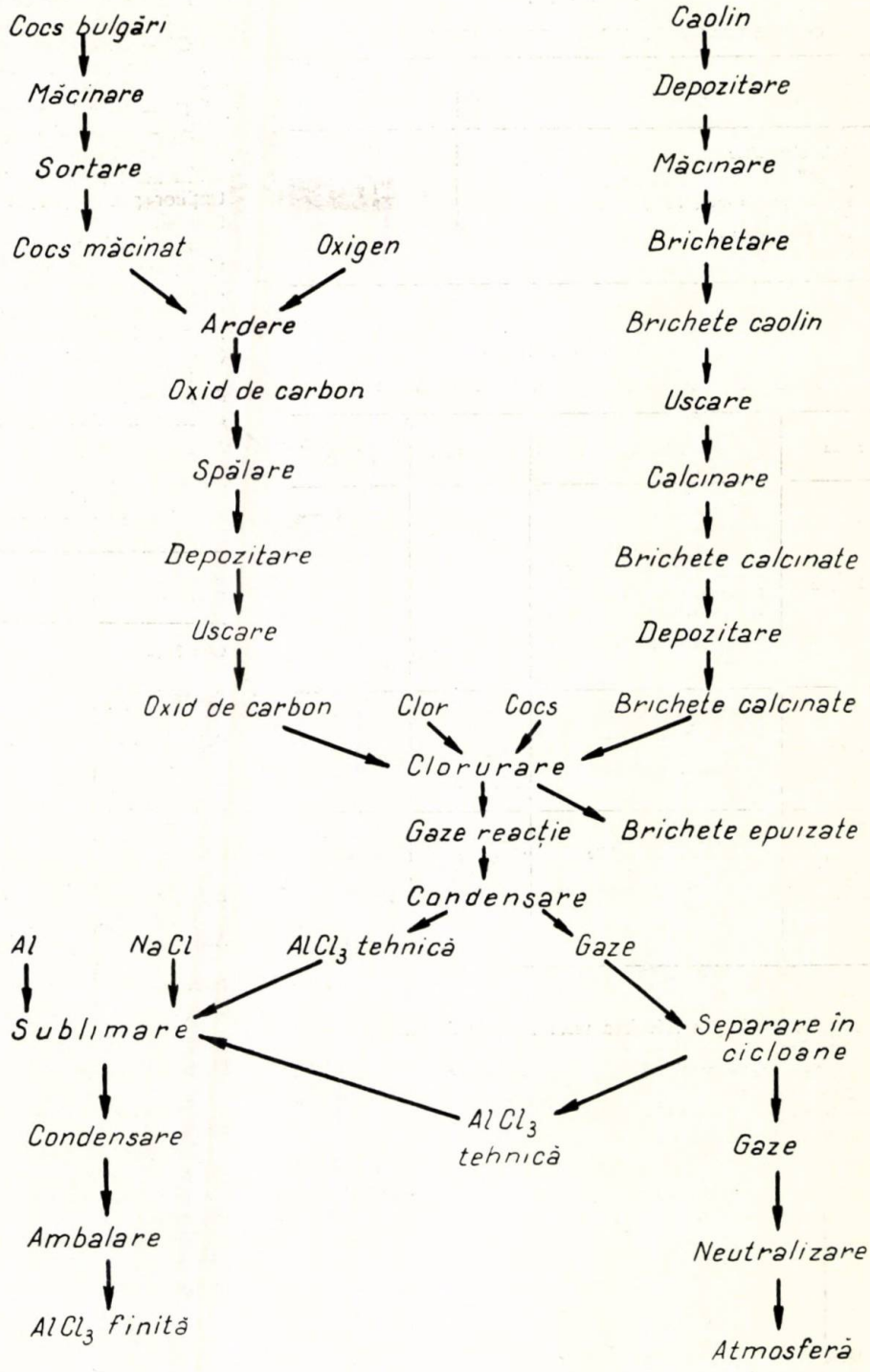


Fig. 1. Schema de principiu a procesului tehnologic.

Modul de acţiune a noxelor asupra organismului

Noxele din secţia de fabricare a clorurii de aluminiu se pot grupa în noxe cu acţiune methemoglobinizantă şi în noxe cu acţiune specifică asupra aparatului şi căilor respiratorii.

Din prima grupă fac parte oxidul de carbon, acidul cianhidric şi hidrogenul sulfurat, iar din a doua grupă fac parte pulberea de caolin, clorul, fosgenul şi acidul clorhidric.

Există locuri de muncă unde predomină un grup sau altul, după cum există locuri de muncă unde sînt prezente noxe din ambele grupuri.

Datele din literatura de specialitate cercetate [5, 6, 7, 8, 9] nu menţionează nici o indicaţie referitoare la acţiunea cumulativă a noxelor. În ceea ce priveşte acţiunea fiecărui compus în parte se găsesc suficiente date pentru a nu mai fi necesară descrierea acţiunii lor în cadrul lucrării de faţă.

Concentraţiile maxime admise (tabela 1) şi efectul expunerii asupra omului (tabela 2) dau indicaţii concrete cu privire la acţiunea asupra organismului.

Deosebit de periculoase sînt noxele a căror limită de percepere a mirosului se situează peste concentraţia maximă admisă (oxid de carbon, fosgen, acid cianhidric).

Potenţialul silicogen al caolinului în condiţiile materiei prime folosite este încă neclarificat.

Mai trebuie menţionată şi acţiunea cunoscută pe care o are clorura de aluminiu anhidră la contactul cu pielea, aceea de a produce ulceraţii.

Metodele de cercetare

Degajările nocive ale secţiei au fost urmărite dinamic în timp, pe faze şi operaţii. În cazul operaţiilor de scurtă durată s-au urmărit şi intervalele dintre operaţii. Perioadele de cercetare s-au extins în sezoanele cald şi rece. În cazul în care s-au observat degajări care nu se luaseră în consideraţie, s-au introdus pe parcurs analize suplimentare menite să evalueze potenţialul nociv real şi să justifice prezenţa acestora.

Determinările chimice au fost însoţite de determinări de microclimat (temperatură, umiditate, viteza aerului), pentru a se putea constata cum acestea pot sau nu pot să influenţeze cantitatea noxelor prezente.

Paralel cu cercetarea din punct de vedere toxicologic a secţiei, s-a avut în vedere observarea judicioasă a condiţiilor de regim tehnicologic, care pot influenţa degajările nocive.

Diversitatea noxelor, apariţia lor simultană, durata redusă a unor operaţii şi observarea în timp util a modului de generare

Tabela 1 [10]

CONCENTRAŢIILE MAXIME ADMISE ALE NOXELOR

Substanţa	Concentraţia maximă admisă, mg/m³
Acid cianhidric	0,3
Fosgen	0,5
Clor	1
Pulbere caolin (56% SiO_2)	2
Acid clorhidric	10
Hidrogen sulfurat	10
Oxid de carbon	30

Tabela 2 [11]

EFECTELE EXPUNERII ASUPRA ORGANISMULUI

Noxa	Efectul	Timp expunere, min	Concentraţie, mg/m³
Fosgen	Fără efecte apreciabile	prelungit	4
	Periculos	prelungit	5–10
	Simptome subiective	60	20
	Iritarea ochilor şi căilor respiratorii	60	40
	Periculos pentru viaţă	30–60	50
	Îmbolnăvire severă a plămînilor	sub 30	81
	Periculos pentru viaţă	sub 30	101
	Letal	sub 30	364
Clor	Fără efecte apreciabile	prelungit	3–6
	Iritarea ochilor, lăcrimare, tuse	prelungit	10–20
	Periculos pentru viaţă	30	40–60
	Letal	1	290
Oxid de carbon	Suportabil	cîteva ore	128
	Fără efecte apreciabile	60	125–625
	Efecte apreciabile	60	750–875
	Simptome neplăcute, dar nepericuloase	60	1 250–2 500
	Periculos	60	1 875–2 500
	Letal	sub 60	5 000

a noxelor au impus folosirea unor metode de analiză rapide şi specifice.

Pentru aceste motive ne-am orientat asupra tuburilor indicatoare cantitative (livrate de firma Drägerwerk — Lübeck), care îndeplinesc condiţiile enumerate anterior. În scopul determinării mai exacte a concentraţiei substanţelor toxice din aer, s-au construit curbe de etalonare pentru fiecare specie de tub indicator, folosind formula:

$$c = C \times V \times n$$

în care:

c este cantitatea de substanţă, care a determinat colorarea porţiunii de tub cu lungimea x (gradaţia tubului), mg;

C — concentraţia substanţei din aer, indicată de prospect pentru aceeaşi lungime de porţiune colorată x, mg/m³;

V — volumul pompei de aspirare (0,1 l);

n — numărul de pompări indicate de prospect.

Aspectul curbelor obţinute este dat în figurile 2, 3 şi 4.

În acest mod, s-au putut interpola exact valorile concentraţiilor pentru porţiunile colorate cu limita între gradaţiile tubului.

În cazul în care concentraţia substanţei din aer a fost prea mare, s-a utilizat ca dispozitiv de aspirare, în locul pompei Dräger, o seringă hipodermică de 10 cm³ şi s-a calculat rezultatul în funcţie de volumul aspirat. Aceleaşi metode au fost folosite şi pentru determinarea cantităţii totale de substanţe (dozarea gazelor reţinute de clorura de aluminiu tehnică).

Principiile de bază ale reacţiilor, specificitatea, domeniul de utilizare a tuburilor sau a metodei, abaterile de la valorile determinate sînt expuse în tabela 3.

Tabela 3

CARACTERISTICILE METODELOR DE ANALIZĂ

Substanţa şi codul	Principiul	Specificitatea	Domeniul, mg/m³	Abaterea, mg/m³
Clor 0,2/a	Cu amină aromatică	Interferă Br şi N_2O_5	0,6–3 600	±0,2
Fosgen 0,25/b	Cu aminoaldehidă aromatică	Specific	0,5–6 000	±0,25
Oxid de carbon 5/b	Cu J_2O_5 şi H_2SO_4	Interferă hidrocarburile (altă culoare)	3–25 000	±0,5
Acid cianhidric 2/a	Cu sare de mercur şi indicator pentru acid	Specific	0,15–160	±0,08
Hidrogen sulfurat 1/b	Cu acetat de plumb	Specific	1,6–82	±0,8
Acid clorhidric	Cu $AgNO_3$	Interferă Cl_2, $COCl_2$	1,5–800	±1,5
Pulberi	Gravimetric	—	2–1 000	±1

Rezultatele experimentale şi interpretarea lor

S-au efectuat în total 1 100 determinări chimice şi de microclimat.

Locurile de muncă unde pot apărea degajări crescute de noxe sînt deservite de personal special echipat cu mască filtrantă. Cutiile filtrante se controlează zilnic în ceea ce priveşte eficienţa lor.

Totuşi, determinări s-au efectuat şi în aceste locuri de muncă, pentru a se evalua eficienţa în timp a cutiilor filtrante şi a se atrage atenţia personalului care deserveşte locurile de muncă

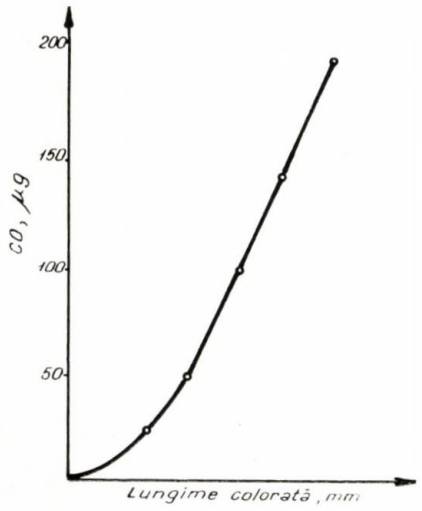


Fig. 2. Diagrama de calcul pentru oxidul de carbon.

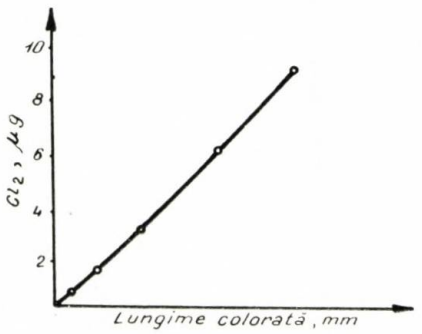


Fig. 3. Diagrama de calcul pentru clor.

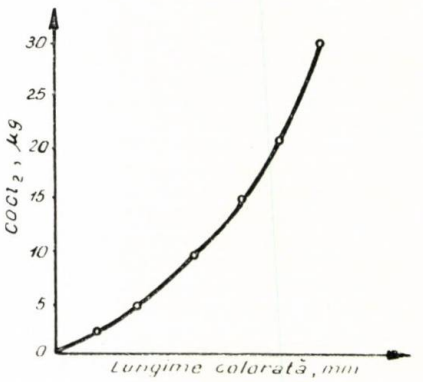


Fig. 4. Diagrama de calcul pentru fosgen.

respective asupra necesității de a respecta cu rigurozitate măsurile individuale de protecție.

La parcurgerea rezultatelor obținute, complexitatea calitativă și cantitativă a concentrațiilor stabilite a determinat alegerea unui mod grafic de exprimare. Pentru alcătuirea graficului s-au calculat valorile procentuale comparative ale aceleiași noxe referitor la noțiunile: număr de determinări ce depășesc concentrația maximă admisă, valoarea concentrației maxime determinate și valoarea concentrației medii calculate, după formulele:

$$P_n = (N_d : N_D) \times 100$$
$$P_M = (v_M : V_M) \times 100$$
$$P_m = (v_m : V_m) \times 100$$

în care:

N_d este numărul de determinări ale căror rezultate depășesc concentrația maximă admisă;

N_D — numărul total de determinări efectuate;

v_M — valorile concentrațiilor maxime determinate;

V_M — maxima valorilor concentrațiilor maxime pe toată secția;

v_m — valorile concentrațiilor medii calculate;

V_m — maxima valorilor concentrațiilor medii pe toată secția.

Rezultatele astfel exprimate sînt prezentate în figura 5.

Acest mod de exprimare a rezultatelor a permis să se deducă preponderența noxelor pe faze și operații. În cazul în care cele trei valori procentuale comparative tind către 100%, s-a dedus că acel loc de muncă este primul în ordinea urgenței de aplicare a măsurilor de remediere.

Relativ la aspectul medical al interpretării rezultatelor, s-a considerat că simpla comparare a concentrațiilor determinate cu concentrația maximă admisă este insuficientă. Astfel, depășirea poate fi ușor crescută, și atunci există pericolul de intoxicare cronică, sau poate fi mai mult crescută, ajungînd pînă la concentrații care pot provoca intoxicații acute.

Deoarece literatura de specialitate consultată este destul de aproximativă (aceleași efecte se găsesc în diferite publicații pentru valori diferite ale concentrațiilor de noxe în aer) s-au ales patru domenii care corespund la:

— fără efecte (rezultate nule sau pînă la concentrația maximă admisă);

— efect cronic (simptome subiective);

— efect acut (periculos la acțiunea de scurtă durată);

— efect supraacut (letal sub 30 min expunere).

Distribuția astfel obținută s-a reprezentat grafic sub formă de poligoane de distribuție (fig. 6).

Din figura 6 reiese potențialul nociv al fiecărui loc de muncă pentru noxa ce interesează.

Discutarea rezultatelor

Față de noxele stabilite teoretic, anterior cercetării, studiul experimental a pus în evidență prezența în unele locuri de muncă de noxe neprevăzute și uneori nespecifice.

La prepararea oxidului de carbon s-au găsit cantități de acid cianhidric ușor crescute peste limită (medie 1,48 mg/m³) și uneori degajări de hidrogen sulfurat (medie 2,08 mg/m³).

Prezența acestor noxe nu are altă explicație decît ca provenind din impuritățile materiilor prime (cocs și oxigen), a căror componență este:

Cocs metalurgic [2]	
Carbon	85%
Oxigen	0,9 —1,67%
Azot	0,4 —1,67%
Hidrogen	0,24—1,24%
Sulf	1,5%
Oxigen [3]	
Oxigen	98%
Azot	2%

Conform calculului stoichiometric oxidul de carbon produs de grupul de generatoare poate conține:

Hidrogen sulfurat	0,81—3,22%
Acid cianhidric (după azotul din cocs)	0,24—1,22%
Acid cianhidric (după azotul din oxigen)	1,8 %

Dacă raportăm cantitățile medii de hidrogen sulfurat și acid cianhidric din aer la cantitatea medie de oxid de carbon din aer (87 mg/m³) la același loc de muncă (generatoare), se obține:

Hidrogen sulfurat	2,4%
Acid cianhidric	1,7%

La faza de clorurare, cantitatea de fosgen în atmosfera locului respectiv de muncă, în raport cu cantitatea de clor și oxid de carbon, corespunde cu ~ 30% din cantitatea de fosgen

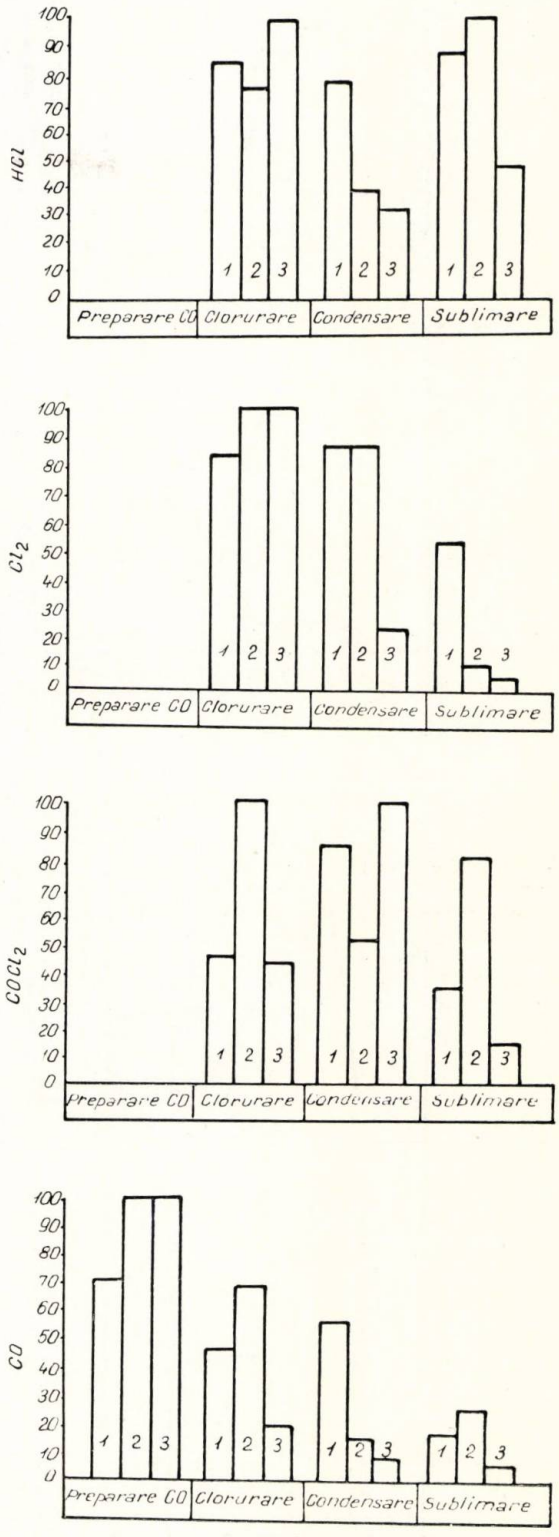


Fig. 5. Diagramele procentelor comparative ale noxelor: acid clorhidric, clor, fosgen și oxid de carbon, pe fazele procesului tehnologic:

1 — P_n; *2* — P_M; *3* — P_m.

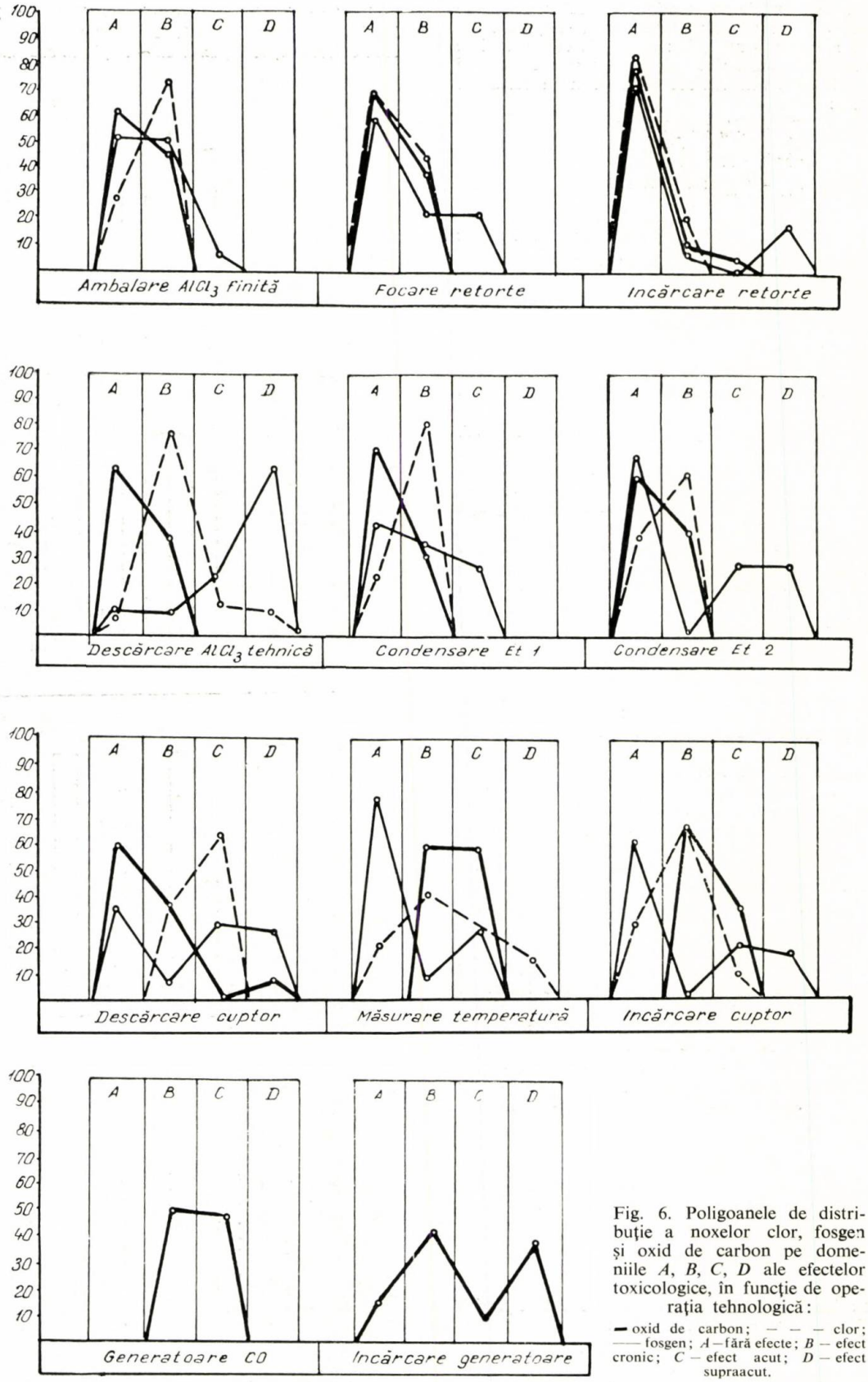


Fig. 6. Poligoanele de distribuţie a noxelor clor, fosgen şi oxid de carbon pe domeniile *A*, *B*, *C*, *D* ale efectelor toxicologice, în funcţie de operaţia tehnologică:

— oxid de carbon; — — — clor; —— fosgen; *A* — fără efecte; *B* — efect cronic; *C* — efect acut; *D* — efect supraacut.

care s-ar putea forma sau unei disocieri de 70% a fosgenului format. Acest grad de disociere corespunde unei temperaturi de 500–550°C, temperatură care există în zonele marginale şi la extremităţile cuptorului de clorurare.

De fapt, oricare ar fi procesul de formare sau disociere a fosgenului în cuptor, atmosfera ce conţine clor şi oxid de carbon îndeplineşte condiţiile de sinteză fotochimică a fosgenului atîta timp cît este prezent clorul (oxidul de carbon există întotdeauna în exces, conform parametrilor tehnologici).

Rezultă că noxa fosgen, la faza de clorurare, este normală, şi nu este o urmare a unui proces tehnologic dereglat.

La faza de condensare au surprins degajările crescute de fosgen care nu se pot explica ca provenind din neetanşeitatea condensatoarelor, acestea funcţionînd sub o uşoară depresiune (– 5 mm C.A.).

Locul cu cele mai mari degajări s-a dovedit a fi locul de descărcare a clorurii de aluminiu tehnice din condensatoare în conteinere, dar momentul de maximă concentraţie s-a situat în perioada de la desprinderea conteinerului de condensator pînă la închiderea conteinerului.

Această constatare a dus la ipoteza că sursa de noxe pentru acest loc de muncă este conteinerul cu clorură de aluminiu.

Pentru a demonstra acest fapt, s-au scos în aer liber mai multe conteinere cu clorură de aluminiu prospăt descărcată şi s-a determinat concentraţia gazelor la gura de închidere a conteinerului.

Media determinărilor a dat:

Clor	2 270 mg/m³
Fosgen	4 040 mg/m³
Oxid de carbon	1 250 mg/m³

Clorura de aluminiu tehnică, recoltată imediat după descărcare şi transportată în vas etanş la laborator, a degajat cantităţi de fosgen cuprinse între 0,13 şi 0,36 mg fosgen/g clorură de aluminiu.

La locul de descărcare a clorurii de aluminiu în conteinere, media determinărilor a dat 158 mg/m³. Dacă se ţine seama de durata degajărilor (30 min din 60 min), care determină un schimb de aer de 550 m³/h (volumul încăperii fiind de 1 100 m³), cantitatea de fosgen degajată este:

$$158 \times 550 = 86\,900 \text{ mg/h sau } 0{,}087 \text{ kg/h.}$$

Cantitatea de clorură de aluminiu manipulată (356 kg/h) va putea degaja o cantitate de:

$$356 \times 1\,000 \times 0{,}245 = 87\,220 \text{ mg fosgen/h sau } 0{,}087 \text{ kg/h.}$$

Rezultă că degajarea medie de fosgen la descărcarea clorurii de aluminiu tehnice este justificată de potenţialul de degajare a clorurii de aluminiu manipulate.

Dacă se mai ia în considerare şi faptul că locul degajărilor de fosgen este o zonă locală de aproximativ $2 \times 2 \times 2 = 8$ m³, ceea ce poate produce o diluare de 8 ori a concentraţiei de fosgen determinată la gura de închidere a conteinerului, atunci concentraţia maximă momentană va fi de:

$$4\,040 : 8 = 505 \text{ mg fosgen/m}^3 \text{ aer.}$$

Concentraţia maximă determinată la acest loc de muncă a fost de 560 mg/m³.

Faptul că sursa de fosgen este conteinerul, s-a pus în evidenţă şi prin determinări în atmosfera locului următor de muncă (sublimare, încărcare retorte):

– nici un conteiner la locul de lucru	2 mg fosgen/m³ aer;
– s-a ridicat un conteiner şi s-a dus în zona de lucru	4,5 mg fosgen/m³ aer;
– s-a efectuat descărcarea din conteiner	300 mg fosgern/m³ aer.

Prezenţa fosgenului şi la aceste operaţii, în timpul descărcării (împrăştierii) pulberii de clorură de aluminiu tehnică, dovedeşte că, în afara degajărilor de la suprafaţă, întreaga masă de clorură de aluminiu reţine fosgen.

Cantitatea de fosgen care ar putea exista între particulele de clorură de aluminiu tehnică poate proveni doar din gazele reziduale existente în condensatoare. Acestea conţin, conform proiectului, 1% clor şi 20% oxid de carbon. Fosgenul care se poate forma prin sinteză catalitică va fi de: $1 \times (99 : 71) = 1{,}4\%$ sau $1{,}4 \times 10 \times 4{,}5 = 63$ mg/l (4,5, greutatea specifică a fosgenului, g/l).

Spaţiul liber între particulele de clorură de aluminiu s-a determinat în laborator prin cîntărirea unui volum cunoscut de material, calculîndu-se cu ajutorul formulei:

$$[V - (G : d)] : G = v, \text{ cm}^3/\text{g}$$

în care:

V este volumul ocupat de g clorură de aluminiu, exprimat în cm³;
G – greutatea clorurii de aluminiu;
d – greutatea specifică a clorurii de aluminiu = 2,44 [4].

S-a obţinut valoarea de 0,5 cm³ pentru 1 g $AlCl_3$ tehnică.

Dacă într-un conteiner se află o cantitate de 180 kg $AlCl_3$, spaţiul liber va fi:

$$180 \times 1\,000 \times 0{,}5 = 90\,000 \text{ cm}^3 \text{ sau } 90 \text{ l.}$$

Deci, un conteiner va conţine:

$$63 \times 90 = 5\,670 \text{ mg fosgen.}$$

Cu acelaşi raţionament folosit anterior pentru volumul zonei de lucru de 8 m³, concentraţia maximă momentană ar putea fi:

$$5\,670 : 8 = 709 \text{ mg fosgen/m}^3 \text{ aer}$$

Concentraţia maximă momentană determinată a fost de 450 mg/m³.

În restul locurilor de muncă de la faza de sublimare prezenţa fosgenului, clorului şi oxidului de carbon este accidentală şi provine de la locurile de muncă vecine.

Clorura de aluminiu resublimată nu mai degajă decît acid clorhidric. Acest fenomen apare evident dacă se ţine seama de faptul că la sublimare se insuflă azot prin instalaţie, ceea ce produce o dislocuire a gazelor care mai pot însoţi clorura de aluminiu tehnică.

Influenţa parametrilor tehnologici

Influenţa parametrilor tehnologici asupra degajărilor nocive se poate urmări schematic în figura 7.

Scăderea presiunii în cuptorul de clorurare micşorează, în cazul operaţiei de măsurare a temperaturii, cantitatea degajărilor.

Totuşi, menţinerea unui vacuum în cuptor nu este recomandabilă din cauza perturbărilor pe care acesta le poate aduce regimului tehnologic. Determinările de noxe pentru diferite valori ale vacuumului în cuptor au arătat că este posibilă înlăturarea completă a degajărilor din timpul măsurării temperaturii zonei de reacţie (tabela 4).

Creşterea temperaturii în cuptor mai poate provoca şi topirea masei de brichete de caolin, care duce la înfundări. În aceste cazuri, intervenţiile de desfundare produc degajări crescute de noxe, mai ales cînd nu se întrerupe fluxul de gaze (tabela 5).

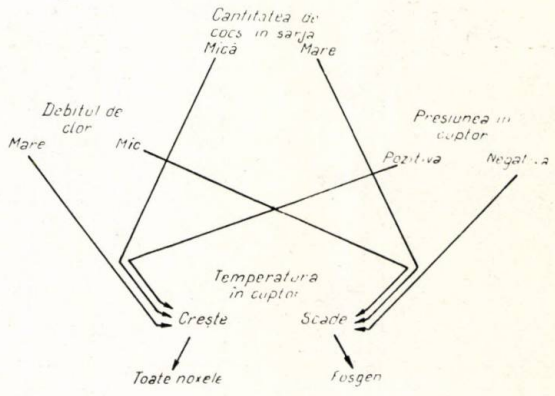


Fig. 7. Influenţa variaţiei parametrilor tehnologici asupra compoziţiei degajărilor nocive.

Tabela 4

DEGAJĂRILE NOCIVE LA OPERAȚIA DE MĂSURARE A TEMPERATURII

Presiunea în cuptor, mm C.A.	CO	Cl_2	$COCl_2$
±5	34	345	350
+5	47	90	165
0	12	45	0
0	12	9	10
−5	0	0	0
−5	0	0	0

Tabela 5

INFLUENȚA OPRIRII FLUXULUI DE GAZE LA OPERAȚIA DE DESFUNDARE

Noxa	Concentrația, mg/m³	
	cu flux	fără flux
Clor	82	15
Fosgen	72	10
Acid clorhidric	258	11,6
Oxid de carbon	33	41,4

Tabela 6

PIERDERILE DE SUBSTANȚE DATORITE DEGAJĂRILOR NOCIVE LA O INSTALAȚIE DE FABRICARE A CLORURII DE ALUMINIU

Substanța	Pierderea, %	Materialul la care s-a raportat pierderea
Oxid de carbon	8,7	Consumul total de CO (s-a inclus și CO provenit din cocsul adăugat la clorurare)
Pulbere de caolin	0,505	Consumul de caolin
Clor	0,745	Consumul de clor
Fosgen	0,65	Consumul de clor convertit în fosgen
Acid clorhidric	2	Producția de $AlCl_3$ finită

Pentru a veni în sprijinul proiectanților de instalații similare, în tabela 6 se redau pierderile de substanțe care se datoresc degajărilor de noxe la locurile de muncă ale întregii secții.

Concluzii

— Urmărirea dinamică a degajărilor nocive dintr-o instalație de fabricare a clorurii de aluminiu a permis cunoașterea exactă a momentelor tehnologice cu potențial nociv ridicat.

— Studiul întreprins demonstrează că în faza de condensare a clorurii de aluminiu tehnice, și anume la descărcarea produsului, poate apărea fosgenul.

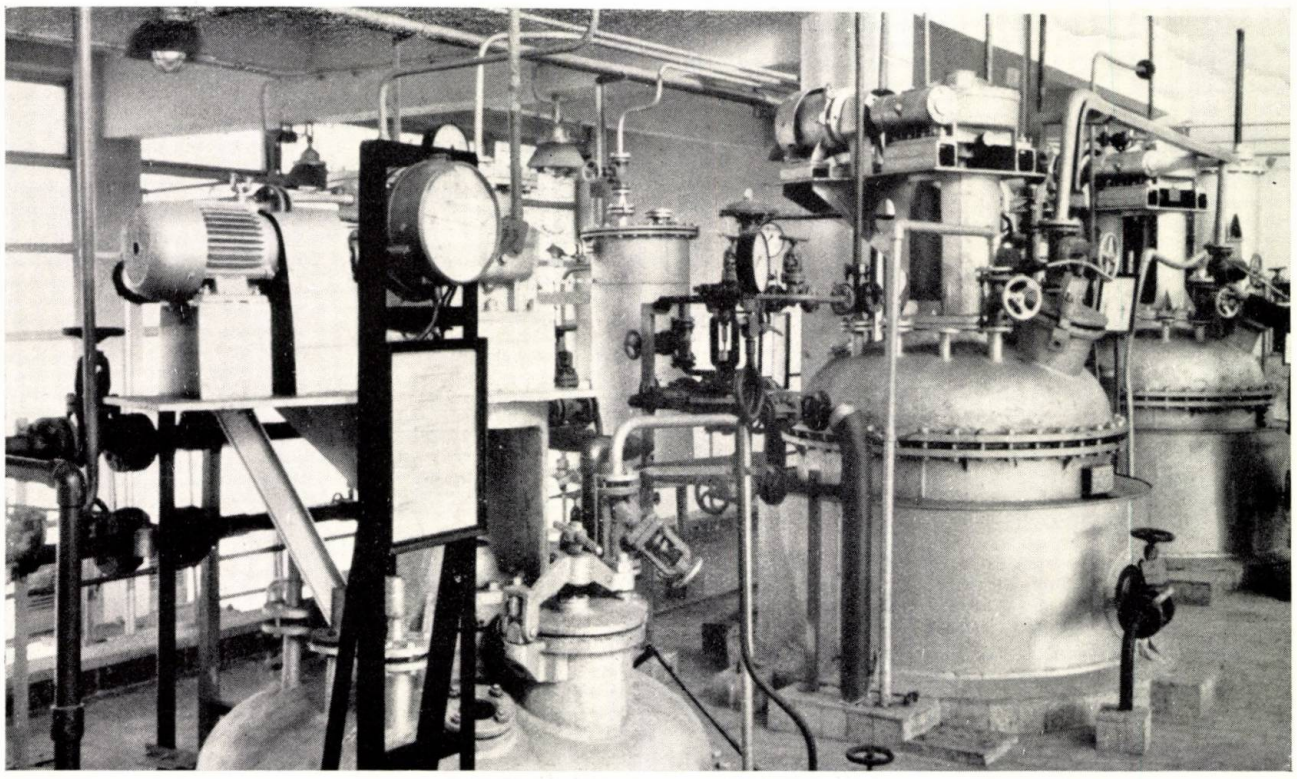
— Se demonstrează că și la faza de sublimare, la operația de încărcare a clorurii de aluminiu în retorte, apar degajări de fosgen.

— S-au adaptat condițiile de folosire a tuburilor detectoare Dräger pentru concentrații mai mari de substanțe, micșorîndu-se volumul de aer aspirat.

Bibliografie

1. *** Buletin de documentare, Combinatul chimic — Borzești, nr. 5, 1962.
2. Kirk, R. E. și Othmer, D. F. Encyclopedy of Chemical Technology. Interscience Publishers, New York, 1960.
3. Huntress, E. H. The preparation, properties. Chemical behaviour and identification of Organic Chlorine Compounds, New York, London, 1948.
4. West, J. C. și Hall, C. International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology, National Research Council. Publ. New York, London, 1933.
5. Dérobert, L. Intoxications et Maladies Proffessionnelles. Editions Médicales Flammarion, Paris, 1954—1956.
6. Patty, F. A. Industrial Hygiene and Toxicology, II, New York, 1963.
7. Jacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons Hazards and Solvents. I, Interscience Publishers, London, 1949.
8. Fabre, R. și Truhaut, R. Précis de Toxicologie, Société d'Edition d'Enseignement, Paris, 1960.
9. Pilat, L. și Gavrilescu, N. Urgențele în bolile profesionale. Editura medicală, București, 1960.
10. *** Norme republicane de protecția muncii. M.S.P.S., București, 1964.
11. Patty, F. A. Industrial Hygiene and Toxicology. II, New York, 1949.

Laboratorul de toxicologie al Combinatului chimic-Borzești



Uzina de medicamente „București" — instalație de reducere și hidroliză de la fabricarea piramidonului.

Fl. Ionescu

DETERMINAREA NEFELOMETRICĂ ÎN ATMOSFERA INDUSTRIALĂ A ACIDULUI CLORHIDRIC

Acidul clorhidric este prezent în multe industrii, şi în special în industria chimică. Agresiunea lui apare o dată cu pătrunderea în organism prin căile respiratorii, provocînd iritaţia mucoaselor acestora, care duce la apariţia unor reflexe ce pot produce modificări ale bronhiilor, inimii şi centrilor nervoşi care controlează activitatea respiraţiei şi a vaselor de sînge.

Datorită proprietăţilor de a se dizolva în apă, şi deci şi în lichidele organismului, acidul clorhidric atacă în primul rînd şi în special mucoasele căilor respiratorii superioare.

Pentru determinarea cît mai judicioasă a acidului clorhidric în atmosfera industrială, se propune metoda nefelometrică, care dă rezultate mai satisfăcătoare decît metoda volumetrică folosită în mod curent, pentru a se stabili concentraţiile de acid clorhidric din mediul industrial.

La baza metodei nefelometrice este reacţia dintre ionul clor şi azotatul de argint, cînd se formează un precipitat de clorură de argint.

Constantele care caracterizează metoda folosită au limita de reacţie de 0,01 μg, limita de diluţie $1/5.10^5$ şi produsul de solubilitate al precipitatului de clorură de argint $1{,}56.10^{-10}$:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$$

Aceste elemente au dus la concluzia că folosind metoda nefelometrică se pot decela cantităţi sub şi peste limita admisă de 10 mg/m³ aer, stabilită prin normele republicane de protecţia muncii.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Turbulenţa citită	Factorul de pantă	Eroarea absolută faţă de M	Observaţii
1	0,06	55	$1{,}1.\ 10^{-3}$	−0,3	$M = 0{,}8.10^{-3}$
2	0,08	100	$0{,}8.\ 10^{-3}$	—	$S = 0{,}1$
3	0,1	153	$0{,}7.\ 10^{-3}$	+0,1	$S_M = 0{,}05$
4	0,5	222	$0{,}9.\ 10^{-3}$	−0,1	$\alpha = 0{,}95$
					$t_\alpha = 3{,}18$
					$F = 0{,}8.10^{-3} \pm 0{,}15.10^{-3}$

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită		Eroarea absolută faţă de M	Observaţii
		mg	%		
1	0,07	0,0694	99,10	+0,78	$M = 99{,}88$
2	0,07	0,0704	100,55	−0,67	$S = 0{,}6$
3	0,08	0,0792	99	+0,88	$S_M = 0{,}24$
4	0,08	0,0808	101	−1,12	$\alpha = 0{,}95$
5	0,1	0,1024	102,40	−2,52	$t_\alpha = 2{,}57$
6	0,2	0,1965	98,25	+1,63	$A = 99{,}88 \pm 0{,}61$

Partea experimentală

Principiul metodei. Metoda se bazează pe reacţia dintre ionul clor şi azotatul de argint, cînd se formează un precipitat de clorură de argint. S-a folosit nefelometrul IOR, filtrul L_1, care are centrul de greutate în Å 6181 şi lama de comparaţie IV.

Reactivii necesari au fost: soluţie de azotat de argint 0,005 *M*; soluţie de acid azotic 50%; soluţie de polivinilpirolidon 1%.

Reactivii se prepară cu apă bidistilată.

Dozarea acidului clorhidric

Recoltarea. Se barbotează circa 5—10 l aer printr-un microabsorbant, care conţine 3 ml hidroxid de sodiu 0,01 *n*, cu un debit de 0,5 ml/min.

Determinarea. Se transvazează cantitativ conţinutul într-o eprubetă gradată sau într-un balon cotat de 25 ml, spălîndu-se microabsorbantul de două ori cu cîte 1 ml apă bidistilată. Se adaugă 0,2 ml acid azotic 50%, se completează cu apă bidistilată pînă la 10 ml, apoi 3 ml alcool rectificat şi 5 ml azotat de argint 0,005 *M*. Se agită energic, după care se adaugă 1 ml polivinilpirolidon 1%. Se completează cu apă bidistilată pînă la 25 ml. Se ţine 15 min pe baie la 50°C. Se face o probă în alb. După 10 min se măsoară intensitatea fluxului luminos difuzat de către particulele de clorură de argint care se află

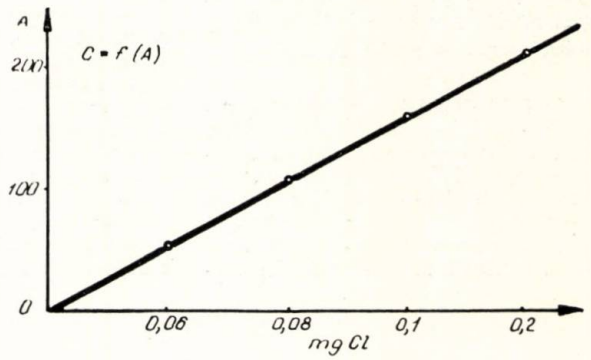


Fig. 1

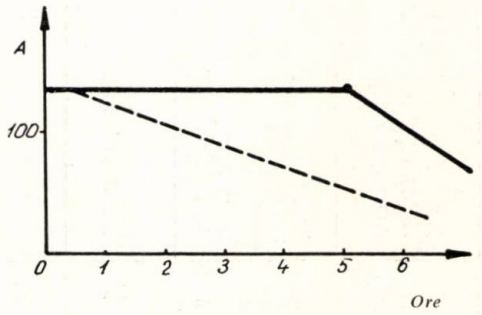


Fig. 2

în suspensie, cu nefelometrul IOR, filtrul L_1, lama de comparație IV.

Construirea curbei-etalon. Se cîntărește 0,1647 g clorură de sodiu sau 0,2103 g clorură de potasiu în prealabil uscată la 105°C, care se dizolvă în apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml. 1 ml din această soluție conține 0,1 mg clor. Cu soluția-standard se construiește o curbă-etalon, folosind tehnica de lucru descrisă la determinarea acidului clorhidric.

Curba-etalon din figura 1 reprezintă o dreaptă care trece prin origine, deci concentrațiile sînt funcție de turbulență între 0,06 și 0,2 mg clor.

Dacă analizăm graficul din figura 2, se constată că turbulența dintre ionul clor și azotatul de argint este stabilă 5 ore.

În tabela 1 s-a stabilit eroarea cu care a fost determinat factorul de pantă.

Turbulența corespunzătoare concentrațiilor din această tabelă este media aritmetică a 15 determinări.

Discuții

— Din tabela 2 reiese că metoda nefelometrică folosită pentru dozarea ionului clor, respectiv acidul clorhidric, are o eroare de ± 0,61.

— Pentru a mări stabilitatea suspensiei s-a folosit o soluție de polivinilpirolidon 1%, cu care s-au obținut rezultate foarte bune, după cum se vede în figura 2 prin curba trasată cu linie continuă, față de curba punctată, care reprezintă instabilitatea particulelor de clorură de argint, cînd nu s-a folosit pentru determinarea ionului clor soluție de polivinilpirolidon 1%.

— Pentru concentrații mai mari sau mai mici de 0,06—0,2 mg clor, curba nu este o linie dreaptă. Totuși, metoda nefelometrică expusă pentru dozarea acidului clorhidric poate fi folosită și pentru concentrații mai mari de 0,2 mg clor, cu condiția să se lucreze cu diluții.

Concluzii

S-a pus la puncta metoda de dozare a acidului clorhidric nefelometric, care se bazează pe reacția dintre ionul clor și azotatul de argint. Eroarea metodei stabilite este de ± 0,61.

Printr-o tehnică asemănătoare se poate doza și clorul din atmosfera industrială.

Această metodă poate fi aplicată în orice laborator care posedă un fotometru IOR cu accesorii pentru nefelometrie.

Bibliografie

1. Ionescu, Fl. Determinarea în atmosfera industrială a dicloretanului. În: Protecția muncii și igiena industrială, nr. 6, iun. 1965, p. 276—278.
2. Morris, B. Chemical Analysis, I, 1949, Interscience Publishers, New York, p. 373—377.
3. Lealikov, I. Metode fizico-chimice, Ed. didactică și pedagogică, 1963, p. 61—65.

SCURTE COMUNICARI

L. Murea, H. Beral, E. Cuciureanu și M. Madgearu: **Dozarea amperometrică a unor derivați barbiturici folosind soluția de azotat de argint**

Încă în 1934, Budde[1] a studiat determinarea argentimetrică a barbituricelor, bazată pe formarea unui complex barbituric — argint, în mediu de carbonat de sodiu. S. Babitsch[2], Perlman și Brodscki[3] au aplicat această metodă la dozarea luminalului și veronalului, DAB VI[4] la dozarea ciclohexenilbarbituratului de calciu, iar E. Schulek și P. Rözsa[5] descriu aceeași metodă în prezența boraxului. E. Kiesis și P. Kovacs[6] precipită luminalul sodic cu $AgNO_3$ și retitrează excesul de argint cu tiocianatul de amoniu. R. Danielsson[7] modifică metoda lui Budde înlocuind carbonatul de sodiu cu metaborat de potasiu, iar M. M. P. Chavanne și H. Marie[8] înlocuiesc metaboratul de sodiu cu KOH alcoolic și acid boric. G. Vostagh și E. Szaboles[12] lucrează, de asemenea, în mediu alcoolic-alcalin.

J. I. Bodin[9] și I. M. Perlman[10 11] reiau metoda lui Budde și titrează pe cale potențiometrică folosind electrozi de argint și calomel.

Studiul nostru și-a propus stabilirea condițiilor optime pentru determinarea amperometrică a unor derivați barbiturici, prin titrare directă cu azotat de argint; experimentările noastre s-au efectuat în mediu de carbonat de sodiu, și în diferite soluții-tampon, fără a obține rezultate corespunzătoare. Continuînd studiul, variind condițiile, s-a reușit să se pună la punct o metodă amperometrică cu care

Tabela 1

	LUMINAL				VERONAL SODIC				AMITAL SODIC			
Nr. crt.	Luat în lucru	Găsit	%	Eroare față de *M*	Luat în lucru	Găsit	%	Eroare față de *M*	Luat în lucru	Găsit	%	Eroare față de *M*
1	0,0555	0,0552	99,46	−0,15	0,1013	0,1006	99,31	−0,20	0,0926	0,0922	99,57	−0,03
2	0,0645	0,0644	99,84	+0,23	0,1015	0,1007	99,21	−0,30	0,1015	0,1016	100,10	+0,50
3	0,0481	0,0482	100,27	+0,66	0,0986	0,0980	99,39	−0,12	0,0879	0,0877	99,77	+0,17
4	0,0994	0,0984	99,05	−0,56	0,0969	0,0962	99,26	−0,25	0,0917	0,0914	99,67	+0,07
5	0,0510	0,0510	100,00	+0,39	0,0965	0,0960	99,49	−0,02	0,0936	0,0928	99,14	−0,46
6	0,0922	0,0914	99,13	−0,48	0,0945	0,0946	100,10	+0,59	0,0941	0,0937	99,57	−0,03
7	0,0994	0,0989	99,50	−0,11	0,0985	0,0986	100,10	+0,59	0,0987	0,0981	99,39	−0,21
8	0,1041	0,1041	100,03	+0,42	0,0348	0,0346	99,42	−0,09	0,1028	0,1019	99,12	−0,48
9	0,0945	0,0942	99,68	+0,07	0,0986	0,0982	99,57	+0,06	0,0875	0,0876	100,11	+0,51
10	0,1515	0,1500	99,01	−0,60	0,0977	0,0970	99,28	−0,23	0,0933	0,0929	99,57	−0,03
	$A = 99{,}61\% \pm 0{,}32$				$A = 99{,}51\% \pm 0{,}23$				$A = 99{,}60\% \pm 0{,}29$			

s-au obținut rezultate bune, aplicînd-o la dozarea luminalului, veronalului sodic și amitalului sodic.

Partea experimentală

Reactivii necesari: soluție de azotat de argint 0,05 *n*, alcool etilic, soluție de hidroxid de sodiu *n*, soluție de nitrit de sodiu 10%. Aparatura folosită: polarograf Heyrovski, agitator electromagnetic, doi electrozi de platină.

Modul de lucru

Se cîntărește circa 0,1 g substanță, se dizolvă într-un amestec format din 2,5 ml apă, 1,2 ml soluție normală de hidroxid de sodiu, se adaugă 16 ml alcool și 0,2 ml nitrit de sodiu 10%. Se cufundă electrozii în soluție, se aplică tensiunea de 400 mV și se titrează sub agitare continuă cu soluția de azotat de argint 0,05 *n*, adăugînd cîte 0,2 ml la intervale de 30 s.
1 ml soluție de azotat de argint 0,05 *n* corespunde la: 0,0116 g luminal; 0,0103 g veronal sodic; 0,0124 amital sodic. Rezultatele sînt trecute în tabela 1.

Discuții

La stabilirea condițiilor pentru determinarea amperometrică a unor derivați barbiturici prin titrare directă cu soluție de azotat de argint s-au întîmpinat unele dificultăți, deoarece curba de titrare prezenta o variație cu totul neînsemnată a valorilor curentului care nu permitea stabilirea exactă a punctului de echivalență. Folosind observația făcută de D. R. Clippinger și C. W. Foulk[13], care, la titrarea halogenilor pe cale amperometrică cu azotat de argint, adăugă mici cantități de soluție de nitrit de sodiu, ceea ce determină trecerea unui curent apreciabil prin circuit în momentul apariției excesului de ioni de argint, s-au obținut rezultate bune, curba avînd o inflexiune netă și variații mari de curent după punctul de echivalență. Figura 1 arată cele două curbe de titrare în absența și în prezența nitritului de sodiu. Ionilor NO_2^-, care nu intră în reacția chimică pe care se bazează titrarea, li se atribuie rolul de indicator electrochimic.
Indicația electrometrică foarte sensibilă realizată în acest fel a permis efectuarea unui studiu aprofundat al condițiilor de lucru care a cuprins: variația tensiunii aplicate la electrozi, variația concentrației alcoolice și a concentrației în hidroxid de sodiu, stabilirea condițiilor optime de lucru.
Aplicînd tensiuni variate cuprinse între 25 și 500 mV s-a constatat că se obțin rezultate bune la valori mai mari ale tensiunii, în jur de 400 mV, curba avînd alura din figura 1*b*.
În partea introductivă s-au arătat diferite metode pentru determinarea argentimetrică a derivaților barbiturici, care au o parte comună, titrarea în mediu alcalin, diferența constînd în compoziția soluției. Verificînd aceste variante s-a ajuns la concluzia că în condițiile titrării amperometrice este mai avantajos să se lucreze în soluție hidroalcoolică alcalinizată cu hidroxid de sodiu. Variind concentrațiile alcoolului s-au constatat că rezultatele cele mai bune și curbele cu inflexiune netă se obțin la concentrații de 70—90% alcool, concentrațiile mai mici dînd curbe nesatisfăcătoare care influențează rezultatele determinărilor.
În mod similar studiind alcalinitatea soluției s-a stabilit cantitatea de hidroxid de sodiu necesar pentru a avea curba cu inflexiune netă și cu rezultate bune.

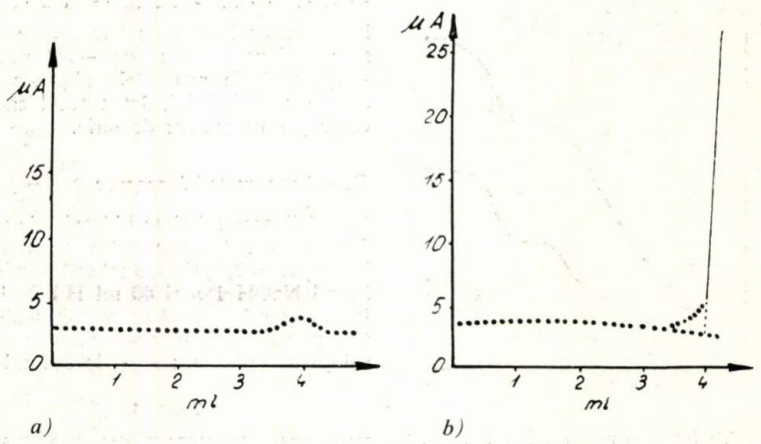


Fig. 1:
a — fără $NaNO_2$; *b* — 1‰ $NaNO_2$.

Concluzii

Pe baza unui studiu al influenței tensiunii, a concentrației alcoolice, a alcalinității și a necesității adăugării unui indicator electrochimic, s-au stabilit condițiile optime de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori ai luminalului, veronalul sodic și amitalul sodic cu soluția de azotat de argint.
Metoda permite dozarea acestor produse în cantități de 0,03—0,1, cu erori cuprinse între ± 0,23 și ± 0,32%.

1. Budde, H. În: Apoth. Zeitg. **49**, 1934, p. 295; C.A. 28, 3 176.
2. Babitsch, S. În: Chem. Z., 1936, p. 4 237.
3. Perelman, I. M. și Brodscki, J. I. Analiza formelor medicamentoase, 1950.
4. D.A.B. VI, 3. Nachtrag, 1959, D.B.R.
5. Schulek, E. și Rözsa, P. În: Z. Anal. Chem., **112**, 1938, p. 404.
6. Kiesis, E. și Kovacs, P. În: Z. Anal. Chem., **124**, 1942, p. 40.
7. Danielsson, B. În: J. Pharm. Pharmacol, III, nr. 7, iul. 1951, p. 435.
8. Chavanne, M. M. P. și Marie, H. În: Annales Pharmaceutiques Françaises, **I**, nr. 2, febr. 1953, p. 91.
9. Bodin, J. I. În: Journ. Amer. Pharm. Assoc. XIV , nr. 3, mart. 1956, p. 185.
10. Perelman, I. M. În: Jurn. anal. himii, **11**, 1956, p. 241.
11. Perelman, I. M. În: Jurn. anal. himii, **11**, 1956, p. 466.
12. Vostagh, G. și Szaboles, E. În: Arzneimittel-Forschung, nr. 8, aug. 1958, p. 355.
13. Savițkaia, I. S. și Songhina, O. A. În: Zav. Lab., nr. 6, inu. 1959.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

---

A. Sauciuc și L. Ionescu:

Micrometodă iodometrică fotocolorimetrică pentru dozarea streptomicinei în lichide de fermentație

Pentru dozarea streptomicinei, metoda bazată pe reacția maltolului este cea mai utilizată datorită specificității ei. În diferitele ei variante[1-9] produsele care stînjenesc reacția de culoare cu ionii ferici sînt îndepărtate, fapt care îngreuiază tehnica de lucru. Cantitățile relativ mari de antibiotic necesare (1—4 mg) îngreuiază însă aplicarea acestor metode la studierea dinamicii biosintezei în flacoane agitate. Din aceste motive s-au încercat mărirea sensibilității și simplificarea tehnicii de lucru, condiție esențială pentru analize de serie sau pentru automatizare.
Se cunoaște că maltolul (3-hidroxi-2-metil-4-pironă) se transformă în iodoform în soluție alcalină de iod[10]. În lucrarea de față s-a încercat aplicarea acestei reacții la dozarea streptomicinei; consumul de iod în soluția de analizat, tratată alcalin în prealabil, trebuia să fie o măsură a conținutului de streptomicină.
În metoda elaborată degradarea alcalină s-a efectuat după prescripțiile din literatura de specialitate[1]. Excesul de iod s-a determinat printr-o metodă recent elaborată[11]. În cursul experimentării au fost examinați unii factori cu eventuală influență în reacția dintre iod și produșii de degradare alcalină ai streptomicinei.
Influența *p*H-ului asupra consumului de iod a fost examinată pe soluția de streptomicină pură și pe lichid de fermentație, atît hidrolizate alcalin («probe»), cît și nehidrolizate alcalin («martori»). La soluțiile examinate (25—60 μg streptomicină în cel mult 100 μl) s-au adăugat cîte 0,5 ml NaOH 0,1 *n*. După menținerea probelor 4 min în baia de apă în fierbere și răcire, soluțiile s-au adus la *p*H-ul dorit cu acid acetic (pentru *p*H = 3,6; 4,6 și 5,6), cu acid fosforic (pentru *p*H = 6,5; 6,8; 7,2; 7,6 și 8,2) sau acid boric (pentru *p*H = 8,6; 9,6 și 10) și s-au diluat la 2 ml. S-au adăugat cîte 2 ml iod 0,001 *n* și după 10 min s-a determinat excesul de iod colorimetric. Din rezultatele prezentate în figura 1 se con-

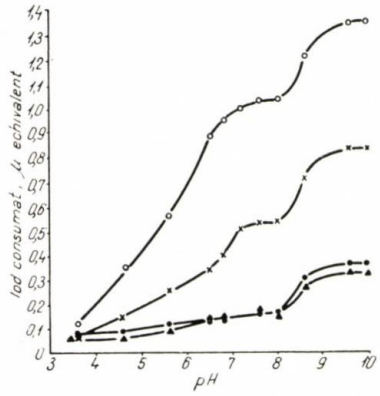


Fig. 1. Variaţia consumului de iod cu *p*H-ul:

° — 60 µg streptomicină hidrolizată alcalin; x — 60 µg streptomicină, nehidrolizată alcalin; • — lichid de fermentaţie conţinînd 25 µg streptomicină, hidrolizată alcalin; ▲ — lichid de fermentaţie conţinînd 25 µg streptomicină, nehidrolizată alcalin.

stată o creştere a consumului de iod cu *p*H-ul, atît la probe cît şi la martori. Cele două platouri (din jurul valorilor *p*H = 7,5 şi 9,5) par a fi potrivite pentru conducerea reacţiei; în metoda propusă se alege *p*H = 7,5.

Variaţia consumului de iod cu durata reacţiei a fost examinată pe soluţii de streptomicină pură (după hidroliza alcalină) şi s-a constatat că între 5 şi 20 min cantitatea de iod consumată este practic constantă.

Variaţia consumului de iod cu excesul acestuia şi cu conţinutul de ioni de iodură din mediul de reacţie este prezentată în figura 2. Se constată că ambii factori au o influenţă asupra consumului de iod, fapt care impune standardizarea condiţiilor de lucru pentru asigurarea reproductibilităţii rezultatelor.

Variaţia extincţiei cu cantitatea de streptomicină a fost examinată în soluţii de produs pur; reacţia iodului cu produsele de degradare a fost condusă la *p*H = 7,5 şi la *p*H = 10. Din rezultatele prezentate în tabela 1 se constată o proporţionalitate satisfăcătoare între extincţie şi cantitatea de streptomicină.

Metoda elaborată s-a verificat prin analizarea unor lichide de fermentaţie, cînd s-au obţinut diferenţe de −1% pînă la +4% faţă de rezultatele obţinute prin distilarea maltolului, întru totul satisfăcător pentru analize de serie.

Descrierea metodei propuse

Reactivii necesari sînt: hidroxid de sodiu 0,1 *n*; acid fosforic 0,055 *n*; tampon fosfat *p*H = 7,5; (la 935 ml apă se adaugă 25 ml NaOH 1 *n* şi 40 ml H_3PO_4 1 *n*); iod 0,001 *n* în iodură de potasiu 0,0015 *n* (se prepară zilnic prin diluarea unei soluţii de iod 1 *n*); R_1 — la 300 ml apă

Tabela 1

VARIAŢIA EXTINCŢIEI CU CANTITATEA DE STREPTOMICINĂ

Nr. crt.	Streptomicină, µg	Extincţie (cuva 0,5 cm)	
		*p*H = 7,5	*p*H = 10
1	40	0,20 ; 0,21 ; 0,21	0,26 ; 0,28
2	80	0,42 ; 0,39 ; 0,41	0,52 ; 0,53
3	120	0,60 ; 0,62 ; 0,61	0,81 ; 0,83
4	160	0,81 ; 0,79 ; 0,82	1,07 ; 1,09

distilată se adaugă 200 ml acid acetic glacial, 6 g bromură de potasiu şi 1 ml acid clorhidric concentrat; R_2 — la 100 ml apă distilată fierbinte se adaugă 0,7 g sulfanilamidă, se agită pînă la dizolvare şi se răceşte, se dizolvă apoi pe rînd 0,02 g diclorhidrat de *N*-(1-naftil)-etilendiamină şi 5 g clorhidrat de hidroxilamină.

Modul de lucru

În două eprubete se introduc cîte 5—100 µl (25—150 µg streptomicină) soluţie de analizat. În prima («proba») se introduc 0,5 ml NaOH 0,1 *n*, se menţine 4 min în baia de apă ce fierbe, se răceşte şi se adaugă 1,5 ml H_2PO_4 0,055 *n*. În a doua eprubetă («martorul») se adaugă 2 ml tampon fosfat. În ambele eprubete se introduc cîte 2 ml iod 0,001 *n*. După un repaus de 5—10 min se adaugă atent (scurgînd pe pereţii eprubetelor) cîte 5 ml R_1 şi în jet puternic cîte 1 ml R_2, omogenizînd bine conţinutul.

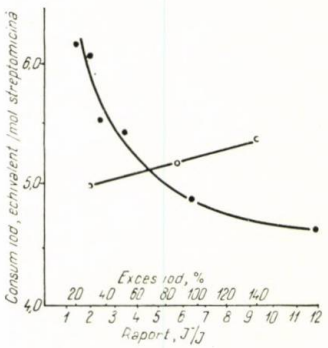


Fig. 2:

• — variaţia consumului de iod cu conţinutul de iodură; ○ — cu excesul de iod.

După menţinerea timp de 10 min la temperatura de 23—26°C (sau la temperatura la care s-a construit curba) se determină extincţia martorului faţă de probă pe filtrul S_{53} (verde), cuva de 0,5 cm.

Pe curba de calibrare construită în prealabil (cu lichid de fermentaţie eliberat de streptomicină prin sorbţie pe schimbători de ioni şi cu adaosuri de cantităţi de streptomicină cunoscute) se găseşte conţinutul de streptomicină din proba analizată.

1. Karţeva, V. D. şi Bruns, B. P. În: Antibiotiki, **3**, nr. 5, mai 1958, p. 39.
2. Boxer, G. E., Jelinek, V. C. şi Leghorn, P. M. În: J. Biol. Chem., **169**, 1947, p. 153.
3. Eisenman, W. şi Bricker, C. E. În: Anal. Chem., **21**, 1949, p. 1 507.
4. Borowiecka, B. În: Med. Dosw. i. Microbiol., **9**, 1957, p. 23.
5. Bruns, B. P., Karţeva, V. D., Savitkaia, E. M. şi Korobitkaia, A. A. În: J. anal. him., nr. 12, dec. 1957, p. 262.
6. Doery, H. şi Mason, E. În: Anal. Chem., **22**, 1950, p. 1 038.
7. John, C. V. St., Flick, D. E. şi Tepe, J. B. În: Ibid, **23**, 1951, p. 1 289.
8. Karţeva, V. D., Cekulaeva, Iu. S., Korciaghin, V. B. şi Bruns, B. P. În: Antibiotiki, **5**, nr. 4, apr. 1960, p. 50.
9. Sauciuc, Al. şi Sauciuc, J. În: Rev. Chim., **12**, nr. 1, ian. 1961, p. 44.
10. Feuerstein, W. În: Ber., **34**, 1901, p. 1 804.
11. Sauciuc, A., sub tipar.

Fabrica de antibiotice — Iaşi

S t. M. D o g a r u: **Aparat pentru determinarea puterii de emulsionare şi de solubilizare a agenţilor activi de suprafaţă**

O mare parte dintre aplicaţiile agenţilor activi de suprafaţă se bazează pe proprietăţile de emulsionare şi de solubilizare ale acestora. Puterea de emulsionare a unui agent activ de suprafaţă este determinată de capacitatea de a favoriza formarea emulsiilor şi de a le stabiliza, iar puterea de solubilizare reprezintă capacitatea acestuia de a dizolva în soluţiile sale apoase substanţe organice insolubile sau puţin solubile.

Puterea de emulsionare şi puterea de solubilizare a agenţilor activi de suprafaţă se pot aprecia prin diferite metode. Metodele mai simple presupun agitarea manuală a celor doi componenţi într-un cilindru gradat un anumit timp, după care se urmăreşte viteza de separare a fazelor [3, 4, 5]. Metode mai precise determină puterea de emulsionare tot prin urmărirea vitezei de separare a fazelor dintr-o emulsie obţinută însă prin barbotarea vaporilor de apă în substanţa organică care se emulsionează, conţinînd şi emulgatorul [3].

Alte metode citate în literatura de specialitate se bazează pe măsurarea timpului de existenţă a picăturilor pe suprafaţa de separare a fazelor din care este formată emulsia [7] sau pe urmărirea variaţiei coloraţiei fazei apoase, atunci cînd substanţa organică este un colorant [6].

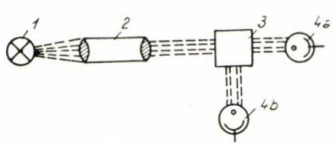


Fig. 1. Schema optică a aparatului:

1 — bec cu incandescenţă; *2* — condensor optic; *3* — cuvă de emulsionare; *4 a* şi *4 b* — celule fotoelectrice.

Bazat pe proprietăţile optice ale emulsiilor şi soluţiilor coloidale, aparatul realizat permite urmărirea cu precizie a vitezei de emulsionare şi de solubilizare în prezenţa agenţilor activi de suprafaţă. Conform figurii 1, în cuva *3* existînd cele două faze, înainte de amestecare fasciculul luminos va trece aproape în întregime pe celula fotoelectrică *4 a*. Pornind agitarea, pe măsura emulsionării, datorită absorbţiei şi dispersiei luminii, intensitatea luminoasă primită de celula fotoelectrică *4 a* va scădea, iar cea primită de celula fotoelectrică *4 b* va creşte. Schema aparatului este reprezentată în figura 2. Lumina trimisă de becul 1 este colimatată de condensorul optic *2* într-un

fascicul paralel asupra cuvei *3*, conţinînd cele două faze şi agentul activ de suprafaţă. Pentru agitarea fazelor se foloseşte un agitator magnetic tip Geyer *5*.

Pe măsura agitării, intensităţile luminoase primite de cele două celule fotoelectrice se vor schimba. Pe galvanometrul *9*, legat de adaptorul de sensibilitate *10*, se vor citi valorile care corespund diferenţei dintre intensităţile luminoase primite de cele două celule fotoelectrice *4 a* şi *4 b* la diferite intervale de timp.

Montajul celulelor fotoelectrice s-a făcut în punte, conform figurii 3.

Rezultatele obţinute cu acest montaj sînt deosebit de precise, eliminîndu-se erorile care se datoresc reflecţiei luminii de către părţile componente ale aparatului sau de pereţii cuvei.

Variaţia valorilor indicate de galvanometru în funcţie de timp permite trasarea curbei $I_a - I_b = f(t)$.

Un palier sau un minim pe curba $I_a - I_b = f(t)$ indică terminarea fazei de emulsionare. Fenomenul de solubilizare coloidală va fi reprezentat în această diagramă de o nouă ramură ascendentă a curbei, maximul pe curbă (respectiv un palier) indicînd terminarea solubilizării. În figura 4 este reprezentată această diagramă pentru emulsionarea şi solubilizarea benzenului în soluţia apoasă 3% de izo-octilfenoletoxilat cu 12 grupe etoxi. Se observă că emulsionarea se produce în primele 35 s, după care începe solubilizarea benzenului.

Cuva de emulsionare (fig. 5) este compusă din două părţi, una cilindrică prevăzută cu manta de termostatare şi alta paralelipipedică. Capacitatea utilă a cuvei este de 50 ml.

Pentru a se asigura precizia determinărilor se impune alimentarea becului *1* (fig. 1 şi 2) cu o tensiune constantă.

Aparatul pentru determinarea puterii de emulsionare şi a puterii de solubilizare dă rezultate reproductibile putînd fi aplicat în studiul emulsionării şi solubilizării cu agenţi activi de suprafaţă în numeroase domenii (industria textilă, protecţia plantelor, industria pielăriei, cosmetică etc.).

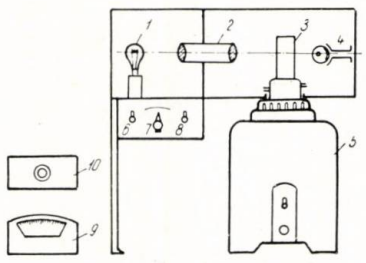


Fig. 2. Schiţa aparatului pentru determinarea puterii de emulsionare şi de solubilizare:

1 — bec cu incandescenţă; *2* — condensor optic; *3* — cuvă de emulsionare; *4* — celulă fotoelectrică; *5* — agitator magnetic tip Geyer; *6* — comutatorul beculuí; *7* — butonul potenţiometrului; *8* — comutatorul alimentării celulelor fotoelectrice; *9* — galvanometru; *10* — adaptor de sensibilitate pentru galvanometru.

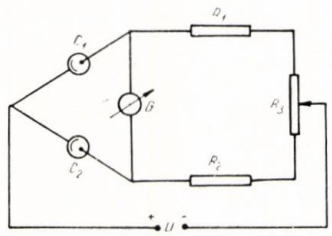


Fig. 3. Schema electrică a montajului:

R_1, R_2 — rezistenţe chimice; R_3 — potenţiometru; G — galvanometru; C_1, C_2 — celule fotoelectrice.

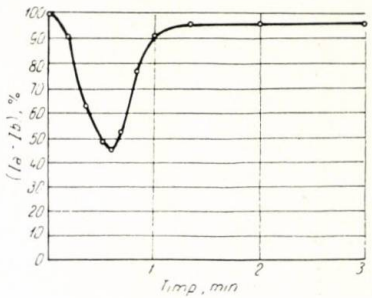


Fig. 4. Diagrama de emulsionare şi solubilizare a benzenului: emulgator-izo-octilfenoletoxilat, $n = 12$, soluţie 3%; raportul benzen: soluţie = 1 : 100.

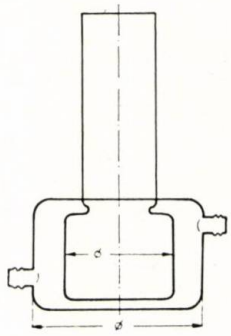


Fig. 5. Cuva de emulsionare.

1. Anastasiu, St. şi Jelescu, E. Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă, Bucureşti, Editura tehnică, 1959.
2. Shinoda, K., Nagakawa, T., Tamamushi, B. şi Isemura, T. Colloidal Surfactants (Some Physicochemical Properties), New York şi Londra, Academic Press, 1963.
3. Lindner, K. Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1954.
4. *** În: STAS 2593-51. Ulei de tors pe bază de acizi naftenici, Bucureşti.
5. Nikitina, S. A. şi Spiridonova, V. A. În: Colloid. J., **25**, nr. 5, mai 1963, p. 581.
6. Mureşan-Kerestesz, I., Molnar, K. şi Toovniky, E. În: Rev. Chim., **11**, nr. 2, febr. 1960, p. 71.
7. Putilova, I. N. În: Lucrări practice de chimie coloidală, Bucureşti, Editura tehnică, 1954.

V. Feyns: **Sinteza unui citostatic marcat**

Literatura de specialitate prezintă un mare număr de compuşi în care gruparea azotiperitică este grefată pe diverse structuri aromatice, compuşi sintetizaţi în căutarea de noi substanţe cu acţiune antitumorală cu specificitate mărită faţă de celula canceroasă.

Intrarea în terapeutică a unora dintre aceste produse a determinat orientarea unei linii de cercetare în Institutul oncologic-Bucureşti spre sinteza de derivaţi ai acizilor aminobenzoici [1].

Rezultatele încurajatoare obţinute la testarea acestor citostatice au făcut interesantă sinteza unui derivat din această clasă marcat, pentru a i se putea studia metabolismul şi localizarea.

S-a ales pentru sinteză acidul 3-(*N*,*N*-di-2-cloretil) aminobenzoic, preparat pentru prima oară în 1953 [2], compus cu puternică acţiune antitumorală [3].

Ca materie primă s-au folosit 5,92 mg acid benzoic marcat cu ^{14}C în nucleu, radioactivitate 1 mc (The Radiochemical Centre, Amersham — Anglia), omogenizate cu 1,9941 g acid benzoic p.a. (Argon-Lodz). Fazele sintezei au fost:

1. Esterificarea acidului benzoic cu alcool metilic saturat cu HCl, sub barbotare de HCl gaz.

2. Nitrarea benzoatului de metil.

3. Hidrogenarea catalitică a nitroderivatului (5% $PdCl_2$ pe cărbune activ) în soluţie etanolică, la presiunea atmosferică şi temperatura camerei.

4. Hidroxietilarea *m*-aminobenzoatului de metil obţinut cu oxid de etilenă, în mediu de acid acetic glacial.

5. Clorurarea cu oxiclorură de fosfor.

6. Hidroliza esterului în HCl concentrat, cu formare de acid 3-(*N*,*N*-di-2-cloretil) aminobenzoic, din care, după recristalizare din benzen anhidru, s-au obţinut 0,9 g produs pur cu p.t. = 177—178°C.

Randamentul chimic global obţinut a fost de 20,9%.

Pentru stabilirea randamentului radiochimic, două probe de 0,618 şi 0,991 mg au fost supuse măsurătorilor de impulsuri într-un contor cu circulaţie continuă de gaz FH 449. S-a obţinut o medie de 4 719 impulsuri/s·mg, ceea ce, la o eficacitate a aparatului de 60%, reprezintă un randament radiochimic de 18,8%, rezultat care, în limita erorilor de măsurare, concordă cu randamentul chimic. Produsul a fost supus cercetărilor farmacodinamice.

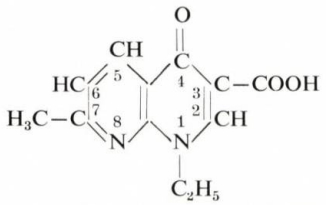
1. Vitan, M., Ionescu, M. şi Nicu-lescu, V. În: Rev. Chim., **16**, 1965, p. 200—202.
2. Everett, J. L., Roberts, J. J. şi Ross, W. C. J. În: J. Chem. Soc., **1953**, p. 2 386—2 393.
3. Costăchel, O., Aldea, G., Suciu, T. Iosub, A., Csap, F. C., Mogoş, I. şi Demetriu, Fl. Comunicare prezentată la a IV-a sesiune de comunicări ştiinţifice, I.C.C.F.-Bucureşti, 1965.

Institutul oncologic-Bucureşti

V. Ignat şi H. Beral: **Dozarea în mediu neapos a acidului 1-etil,7-metil-1,8-naftiridin,4-on,3-carboxilic**

Acidul 1-etil,7-metil-1,8-naftiridin, 4-on, 3-carboxilic, sintetizat de Lesher şi colaboratorii de la Institutul de cercetări Sterling-Winthrop, este un produs care a intrat în terapeutică sub denumirea de Negram, acid nalidixic, Urisal, Win 18320 şi este un medicament cu acţiune antibacteriană foarte activ faţă de majoritatea bacteriilor patogene gram-negative. Prezintă avantajul faţă de alte produse similare de a fi administrat per oral şi este indicat în tratamentul infecţiilor genito-urinare, ca: cistite, pielite, pielonefrite, precum şi în chirurgia genito-urinară.

Din punct de vedere chimic, produsul este un derivat de naftiridină [1] (piridinopiridină) cu formula:



$C_{12}H_{12}N_2O_3$; masă moleculară 232

Se prezintă ca o pulbere gălbuie, fără miros, cu gust slab-amărui, solubil în cloroform, acetonă, benzen, alcool, dimetilformamidă, metanol (la cald), insolubil în apă, solubil în soluţii de hidroxid de sodiu [1].

Punctul de topire variază între 225 şi 231°C (în baia preîncălzită la 210°C). Pentru determinarea cantitativă s-au găsit puţine date în literatura de specialitate consultată.

Spectrul în ultraviolet prezintă un maximum la 258 mμ $\left(E_{1\%}^{1cm^3} = 1\,142\right)$ şi un minimum la 334 mμ $\left(E_{1\%}^{1cm^3} = 492\right)$.

N. Murgu [2], pornind de la structura acidului nalidixic, constată că poziţiile 3 şi 4 oferă posibilitatea formării complecşilor cu ioni metalici şi stabileşte pe această bază o metodă fotometrică bazată pe coloraţia galbenă a complexului intern acid nalidixic Fe^{3+} cu posibilităţi de dozare a 10—250 mg/ml soluţie.

I. Dick şi N. Murgu [3] reiau această metodă şi o aplică pentru dozarea spectrofotometrică a Fe^{3+} sub formă de complex la $\lambda = 410$ mμ şi stabilesc formula complexului intern (3 moli de acid nalidixic complexează un atom de Fe^{3+}), precum şi constanta lui de instabilitate.

Dată fiind prezenţa grupei carboxilice care imprimă moleculei un puternic caracter acid, atenţia a fost îndreptată spre dozarea în mediu neapos a acestei grupări. Experimentările efectuate cu diferiţi dizolvanţi şi cu amestecuri de dizolvanţi au dus la concluzia că pot fi folosiţi ca dizolvanţi cu rezultate bune etilendiamina sau un amestec de dimetilformamidă cu metanol (1 : 2), ambele în prealabil neutralizate.

Aceşti dizolvanţi evidenţiază caracterul acid al substanţei şi permit dozarea ei. În ceea ce priveşte indicatorul, s-au experimentat diferiţi indicatori şi amestecuri de indicatori; rezultate optime s-au obţinut cu azoviolet în soluţie saturată în benzen — în cazul etilendiaminei — şi albastru de timol în soluţie metanolică 0,1% — în cazul amestecului de dimetilformamidă şi metanol. Titrarea s-a făcut cu soluţie de metoxid de sodiu în metanol-benzen (cu factorul stabilit pe acid benzoic) în ambele cazuri.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA ACIDULUI 1-etil,7-metil-1,8-naftiridin,4-on,3-carboxilic

Nr. crt.	VARIANTA I			VARIANTA II		
	cantitatea luată în lucru, g	cantitatea găsită, %	eroarea faţă de medie	cantitatea luată în lucru, g	cantitatea găsită, %	eroarea faţă de medie
1	0,1313	100,40	0,71	0,1887	99,56	−0,36
2	0,0923	99,00	−0,69	0,1483	99,50	−0,42
3	0,0635	99,83	+0,14	0,1135	100,65	+0,73
4	0,1015	99,92	+0,23	0,1529	99,62	−0,30
5	0,1170	99,70	+0,01	0,1372	99,93	+0,01
6	0,1272	99,67	−0,02	0,1682	99,76	−0,16
7	0,1443	100,00	+0,31	0,1635	100,40	+0,48
8	0,1123	99,35	−0,34	0,1415	100,10	+0,18
9	0,1057	99,56	−0,13	0,1331	100,10	+0,18
10	0,0943	99,50	−0,19	0,1626	99,54	−0,38
	$M = 99{,}69$	$S_M = 0{,}12$ $\alpha = 0{,}95$		$M = 99{,}92$	$S_M = 0{,}124$ $\alpha = 0{,}95$	
	$t_\alpha = 2{,}26$	$A = 99{,}69 \pm 0{,}27$		$t_\alpha = 2{,}26$	$A = 99{,}92 \pm 0{,}28$	

Partea experimentală

Reactivii necesari au fost: dimetilformamidă, metanol, etilendiamină, metoxid de sodiu 0,1 *n*, albastru de timol, soluţie metanolică 0,1% şi azoviolet, soluţie saturată în benzen.

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanţa analitică 0,10—0,15 g substanţă, se aduc într-un flacon de titrare, se dizolvă în 25 ml dizolvant în prealabil neutralizat cu metoxid de sodiu la indicatorul prescris şi se titrează cu soluţie 0,1 *n* de metoxid de sodiu pînă la viraj.

În cazul etilendiaminei ca dizolvant, neutralizarea şi titrarea se fac la indicator azoviolet, şi virajul este de la cafeniu la albastru-net. În cazul amestecului de dimetilformamidă şi metanol, neutralizarea şi titrarea se fac la indicator albastru de timol, iar virajul este de la galben la verde.

1 ml metoxid de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,02322 g ($C_{12}H_{12}N_2O_3$) acid nalidixic. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 1.

Discuţii

Pentru stabilirea metodei de dozare a acestui produs s-au făcut numeroase experimentări folosind ca dizolvanţi: dimetilformamidă, etilendiamină, metanol, benzen şi amestecuri ale acestora. Rezultate bune s-au obţinut folosind etilendiamină (indicator azoviolet) şi amestec de dimetilformamidă şi metanol (1 : 2), indicator albastru de timol.

În ambele cazuri produsul nu este complet solubil la rece, aceasta însă nu influenţează mersul titrării, întrucît, după adăugarea primelor picături de soluţie titrată şi agitare energică, soluţia se limpezeşte.

Din tabela 1 se poate constata că ambele variante dau rezultate comparabile, erorile situîndu-se sub 0,7% atît la prima variantă cît şi la a doua variantă, iar calculul statistic dă valori de 99,69 ± 0,27 în prima variantă şi 99,92 ± 0,28 în a doua variantă. Metoda a fost aplicată şi la dozarea substanţei active din comprimatele de Negram, care conţin 0,5 g substanţă activă la 0,75 g greutate totală, folosind etilendiamină ca dizolvant şi ca indicator azoviolet. Rezultatele obţinute se reproduc cu erori de ± 2%.

1. *** Monografia produsului Negram Casa Winthrop.
2. Murgu, N. În: Die Pharmazie, **19**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 724—725.
3. Dick, I. şi Murgu, N. În: Rev. Chim., **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 757—758.

Noutăți tehnico-științifice

Reacția de oxosinteză descoperită de Roelen în anul 1938 a fost industrializată pentru prima dată în R. F. Germană în primii ani de după cel de-al doilea război mondial, la un nivel de producție de 10 000 t/an, pentru obținerea alcoolilor $C_{11}-C_{17}$.

În Anglia, producția de oxoproduse a început în anul 1951, ajungîndu-se în prezent la o capacitate de producție instalată de circa 140 000 t.

Franța, Italia și R. F. Germană dispun în prezent de o capacitate de producție instalată de circa 90 000 t/an, iar S.U.A. de o capacitate de 300 000 t/an.

În Japonia producția de oxoproduse a început în anul 1960 cu o instalație de 2-etilhexanol, cu o capacitate de producție de 6 000 t/an, care se extinde în prezent la 26 400 t/an.

Circa 70% din capacitatea de oxosinteză existentă este folosită la fabricarea alcoolilor C_7-C_{10}.

Produsul cu greutatea moleculară cea mai mică obținut prin oxosinteză este butanolul, folosit atît ca dizolvant cît și ca materie primă pentru fabricarea unor plastifianți, ca: dibutilftalatul, benzilbutilftalatul sau butiloctilftalatul.

Alcoolul amilic, produsul imediat superior, este obținut prin oxosinteză împreună cu alți pentanoli prin carbonilarea butenelor.

Hexanolii se obțin prin carbonilarea pentenelor, în timp ce heptanolii nu sînt obținuți prin oxosinteză.

Grupa următoare de alcooli C_8-C_{13} constituie, așa cum s-a mai arătat, producția cu ponderea cea mai mare.

Izooctanolul obținut prin oxosinteză, pornind de la heptan, este un amestec de dimetilhexanoli și metilheptanoli.

Nonanolul conținînd 92—95% 3,5,5-trimetilhexanhexanol este obținut din diizobutilenă, iar izodecanolul este obținut prin carbonilarea trimerului propilenei.

2-Etilhexanolul, larg folosit la fabricarea plastifianților, este obținut din *n*-butiraldehidă, obținută prin carbonilarea propilenei.

Tridecanolul se obține prin carbonilarea tetramerului propilenei.

Factorii care determină alegerea tipului de alcooli ce urmează a fi fabricați variază în funcție de utilizările acestora. În prezent, proporția de plastifianți la unele articole din policlorură de vinil atinge pînă la 50% din greutatea acestora, tipul de alcool, respectiv de plastifiant, fiind determinat de destinația obiectelor la care este folosit.

Di-*n*-butilftalatul, unul dintre primii plastifianți folosiți pentru policlorura de vinil, are în prezent o utilizare restrînsă în raport cu ceilalți plastifianți, datorită volatilității sale mari. El este totuși utilizat la articole ieftine, la care nu se solicită o perioadă lungă de utilizare. Pentru majoritatea articolelor se folosește dioctilftalatul, care este mult mai puțin volatil. În industria electrotehnică, însă, la circuitele izolate cu policlorură de vinil, la care temperaturile de regim sînt pînă la 100°C, și dioctilftalatul este prea volatil, așa încît se folosesc ftalați ai izodecanolului sau chiar ai tridecanolului.

Printre progresele recente realizate în domeniul oxosintezei este de semnalat procedeul Shell, care constă din hidroformilarea olefinelor la aldehide și hidrogenarea acestora la alcooli într-o singură fază, la presiune joasă. În acest procedeu se folosește drept catalizator un complex al cobaltcarbonilului cu tributilfosfina, care permite realizarea reacției la presiuni relativ joase (circa 30 at), cu formarea directă a alcoolului. Catalizatorul poate fi recuperat în proporție de 99%, iar compoziția gazului de sinteză este de 2:1 hidrogen la oxid de carbon.

Prin acest procedeu, la oxonarea moleculelor mici (etilenă, propilenă) raportul dintre alcoolul normal și cel izoderivat este de 10:1, pe cînd la moleculele mari derivatul normal se obține în proporție de 60%, în timp ce izoderivatul — în proporție de 40%.

Instalația de oxosinteză realizată în Japonia prin procedeul pus la punct de Mitsubishi pentru obținerea 2-etilhexanolului folosește ca materie primă propilenă și gaz de sinteză liber de sulf și de bioxid de carbon, cu un raport molar $CO:H_2 = 1:1$. Procesul de hidroformilare decurge în fază lichidă într-un reactor din care căldura de reacție degajată, de circa 30 kcal/mol, este preluată.

Temperatura de lucru este de 150—200°C, iar presiunea de 150—300 at.

Din reactor rezultă un amestec de gaze și lichide conținînd aldehidă butirică și izobutirică în proporție de 4:1, precum și materii prime nereacționate și catalizator. Masa de reacție este răcită și apoi trecută succesiv printr-un separator de presiune înaltă și apoi printr-un separator de presiune joasă, din care gazele nereacționate sînt reintroduse în reactor. Catalizatorul de cobalt este separat continuu din faza lichidă în proporție de peste 99%. Fracțiunea lichidă rămasă după separarea catalizatorului conține *n*-butiraldehidă, izobutiraldehidă și dizolvant. Separarea acestor componenți se face în mod continuu cu ajutorul a două coloane care funcționează la presiunea atmosferică.

n-Butiraldehida este apoi condensată la 2-etilhexanol în prezența hidroxidului de sodiu. Pentru a se evita formarea de polimeri, temperatura de lucru este moderată, iar presiunea de lucru, atmosferică. În timpul reacției se elimină continuu apa rezultată. 2-Etilhexanolul rezultat este hidrogenat la presiuni între 50 și 100 at în prezența nichelului drept catalizator, cu formare de 2-etilhexanol, care, prin distilare la presiune redusă, duce la un produs corespunzător pentru esterificarea cu anhidridă ftalică.

Izobutiraldehida obținută în paralel cu *n*-butiraldehida este hidrogenată în condiții similare cu 2-etilhexanolul la izobutanol, care este purificat prin distilare. Consumurile specifice de materii prime și utilități prin procedeul descris sînt următoarele:

	Pentru 1 t de *n*-butiraldehidă și izobutiraldehidă	Pentru 1 t de 2-etil-hexanol	Pentru 1 t de izobutanol
Propilenă, t	0,740	—	—
Gaz de apă, Nm^3	960	—	—
Hidrogen, Nm^3	—	360	370
Cobalt-catalizator, kg	0,6	—	—
Nichel-catalizator, kg	—	1	0,68
n-Butiraldehidă, t	—	1,3	—
Izobutiraldehidă, t	—	—	1,08
Energie electrică, kWh	550	290	440
Abur, t	5	5	5
Apă, m^3	580	470	520
Azot, Nm^3	25	1,9	—

Pentru fabricarea alcansulfonaților de sodiu, în R. F. Germană s-a pus la punct un nou procedeu, care constă în iradierea

cu ajutorul razelor ultraviolete a parafinelor liniare, în prezența bioxidului de sulf și a oxigenului.
Spre deosebire de procedeul Esso, în care iradierea se realizează cu ajutorul unei surse de cobalt-60, noul procedeu prezintă avantajul unei investiții mai reduse, precum și al formării unor cantități mai mici de produse secundare, în favoarea acidului monosulfonic. Alcansulfonații obținuți prin iradiere cu raze ultraviolete sînt 80% biodegradabili, și cercetările efectuate în prezent sînt axate pe extinderea biodegradabilității la 100%. Alcansulfonații obținuți prin procedeul Esso sînt biodegradabili în proporție de 66%, iar detergenții obținuți din alchilbenzensulfonații liniari sînt biodegradabili numai în proporție de 27%.

Un procedeu finlandez de prăjire a piritei cu obținere de oxizi de fier, sulf elementar și acid sulfuric este în curs de industrializare în S.U.A. Din 1,1 mil. t pirite anual, se vor obține 635 000 t/an granule fier, 850 000 t/an acid sulfuric și 250 000 t/an sulf.

În Japonia a fost pusă recent în funcțiune o instalație pentru fabricarea butanolului, cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, folosind procedeul Reppe. Acest procedeu, care prezintă avantajul unor investiții reduse, produce într-o singură fază butanolul pornind de la propilenă, oxid de carbon și apă. Drept catalizatori se folosesc carbonili metalici și amine. Procesul decurge la presiune atmosferică și nu necesită hidrogen.
Randamentul în *n*-butanol este de peste 90%, iar în izobutanol este foarte redus. Subproduse lichide prin acest procedeu nu rezultă în proporții mai mari de 0,2%.

În S.U.A. recent a fost pusă în funcțiune o instalație de amoniac cu o capacitate de 600 t/zi, alcătuită dintr-o instalație de reformare catalitică cu vapori la presiune înaltă și o instalație de sinteză a amoniacului la presiune joasă. Instalația este astfel proiectată încît gazul de sinteză este adus la presiunea de reacție cu ajutorul unui compresor centrifugal, eliminîndu-se astfel compresoarele reciproce folosite pînă în prezent. De asemenea, pentru celelalte comprimări de gaze din instalație sînt folosite compresoare centrifugale.

În Canada s-a pus la punct un procedeu economic de fabricare a îngrășămintelor azotoase prin tratarea pulberii de cărbune cu amoniac și aer la temperatura de 300°C. Se obține un produs cu 20—22% azot, care prezintă un preț de revenire avantajos, ce pare că va concura sulfatul de amoniu.

Pentru a ridica limita de temperatură superioară la care polimerii organici pot fi utilizați, în ultimii ani în Uniunea Sovietică s-au efectuat cercetări. Prin grefarea de atomi de siliciu între lanțurile de atomi de carbon se obțin polimeri rezistenți la temperaturi înalte.
Dintre noile produse experimentate, silicatul de etil aplicat sub formă de peliculă nu se descompune, chiar dacă este introdus într-o baie de metal topit. Datorită acestei proprietăți silicatul de etil este folosit la prepararea formelor destinate turnării de piese metalice cu dimensiuni foarte precise.
Alți noi polimeri din această categorie, cum sînt organo-polisiloxanii, se prezintă sub forma unor uleiuri a căror viscozitate nu variază cu variația temperaturii. Aceștia sînt folosiți la hidrofugarea și impermeabilizarea construcțiilor, precum și la impermeabilizarea țesăturilor.
În U.R.S.S. se fabrică elastomeri care își păstrează elasticitatea la temperaturi variind între —80 și 300°C.
O altă categorie interesantă de polimeri cercetată în Uniunea Sovietică constă din macromolecule în care atomii de carbon au fost înlocuiți parțial cu atomi de aluminiu, staniu, bor sau fosfor. Acești polimeri prezintă în general rezistențe superioare la temperaturi ridicate, precum și interesante proprietăți în ceea ce privește duritatea, elasticitatea, rezistența electrică etc.

Cu ajutorul laserului, oamenii de știință sovietici au reușit să obțină în laborator temperaturi mult mai ridicate decît cea a soarelui.

Institutul de concentrare și prelucrare mecanică a minereurilor din Ural a pus la punct o tehnologie de concentrare a minereurilor și de extragere a metalelor cu ajutorul bacteriilor.
Rolul acestora este de a oxida și solubiliza metalele din minereuri, trecîndu-le astfel în soluție. Pentru aplicarea acestui procedeu oamenii de știință sovietici au propus introducerea prin pompare de soluții conținînd astfel de bacterii în zăcăminte, care, după solubilizarea metalelor utile și saturarea soluțiilor cu aceste metale, să fie pompate la suprafață. Prin această metodă se preconizează extragerea cuprului, zincului și a altor metale utile, fără să mai fie necesară deschiderea de noi mine.

În Japonia, în cursul lunii octombrie, a fost pusă în funcțiune o instalație-pilot de obținere a acidului tereftalic prin procedeul UBE. Acesta constă din oxidarea catalitică a toluenului la acid benzoic, urmată de neutralizarea acestuia cu hidroxid de potasiu. Benzoatul de potasiu este tratat cu oxid de carbon în prezența carbonatului de potasiu, cu formarea de tereftalat de potasiu și o mică cantitate de benzen — sub 10%.
Pentru obținerea acidului tereftalic liber, tereftalatul de potasiu este tratat cu acid fosforic. Randamentul în acid tereftalic, pornind de la toluen, este de 70%, iar timpul de reacție se afirmă a fi de numai 25% din cel necesar în procedeul Henckel. Procedeul este pus la punct în prezent în proces discontinuu, dar se preconizează trecerea lui în proces continuu.

În S.U.A. s-a realizat sinteza ciclobutadienei pornind de la 3,4-diclorciclobutenă, obținută la rîndul ei prin metode uzuale din ciclooctatetraenă. Diclorciclobutena este tratată cu carbonil de fier formînd un complex stabil — ciclobutadien-tricarbonil. Acest complex este degradat prin oxidare cu azotat de ceriu și amoniu în prezența unui compus acetilenic pentru a forma un derivat benzenic Dewar. Din acesta, ciclobutadiena se izolează la temperatura azotului lichid. La temperaturi mai ridicate ciclobutadiena dimerizează cu ușurință.

În cursul anului 1965, în Anglia s-au fabricat pentru prima dată pe scară industrială covoare țesute integral din fibre poliacrilice. Pînă acum, covoarele fabricate din fibre poliacrilice foloseau și mici cantități de lînă în amestec.

Prin copolimerizarea etilenei cu butadienă se obține un elastomer care prezintă o rezistență la abraziune și la dizolvanți similară polietilenei, dar rezistă mai bine decît aceasta la temperaturi ridicate. Acest elastomer poate fi vulcanizat și se comportă similar cu copolimerul pe bază de etilenă și propilenă.
Printre utilizările acestui nou copolimer figurează conducte și izolatoare electrice.

Compania Shell a pus la punct recent un nou copolimer butadienstirenic, care prezintă următoarele proprietăți:
— nu necesită vulcanizare, și ca atare fabricarea articolelor din acest elastomer este mai avantajoasă;
— înlocuiește materialele plastice la fabricarea unor articole a căror utilizare implică necesitatea elasticității;
— prelucrarea noului elastomer se poate face pe utilajele existente de prelucrare a materialelor plastice;
— este transparent, rezistent la abraziune, impermeabil și electroizolant.

Cronică

Al treilea simpozion «Sinteza, analiza și utilizarea schimbătorilor de ioni»

Combinatul chimic-Victoria a organizat în zilele de 11—13 noiembrie 1965 al treilea simpozion referitor la schimbătorii de ioni.

În salutul inaugural adresat participanților la simpozion, directorul general al Combinatului chimic-Victoria, ing. S. Ilarie, a arătat, între altele, importanța producției indigene de schimbători de ioni și asimilarea lor cu produsele străine, în vederea reducerii importului.

Din partea Ministerului Industriei Chimice, ing. C. Ionescu, a scos în evidență realizările Combinatului chimic-Victoria în domeniul ioniților, preparați mai întîi pe scară de laborator, apoi în pilot și, în final, în producția industrială și a subliniat necesitatea extinderii folosirii ioniților în diferite sectoare de activitate în țara noastră.

Realizările și perspectivele de dezvoltare a producției schimbătorilor de ioni la Combinatul chimic-Victoria au fost amplu prezentate de ing. O. Popa, directorul tehnic al combinatului. Prin munca depusă de colectivul de cercetare din combinat s-a reușit în puțini ani să se realizeze o gamă variată de tipuri de schimbători de ioni. Astfel s-au produs 9 tipuri de Vionit CS, dintre care două cu structură macroporoasă și două cu indicatori de epuizare.

În prezent, în combinat se fabrică cationiți puternic acizi, ca Vionit CS-1, o rășină fenolică sulfonată, și Vionit CS-2, o rășină stirenică sulfonată, și se asimilează pe instalație industrială cationitul puternic acid Vionit CS-3, tot o rășină stirenică sulfonată, atît ca atare cît și cu indicatori de epuizare.

În stație-pilot se produce cationitul slab acid Vionit CC-1, o rășină acrilică cu grupă activă carboxilică, anionitul puternic bazic Vionit AT-1, rășină stirenică cu grupe cuaternare de amoniu cu funcțiuni active și anionitul slab bazic Vionit AS-1, de asemenea o rășină stirenică cu grupe terțiare de amoniu cu funcțiuni active.

În laborator s-au definitivat procesele tehnologice pentru fabricarea de anioniți slab bazici Vionit AS-2, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen, cu grupe piridinice, și Vionit AC-1, pe bază de rășină melaminoguanidino-formaldehidică. La cerere se pun la dispoziție beneficiarilor pentru scopuri experimentale tipuri diferite de schimbători de ioni, acizi sau bazici, obișnuiți sau cu porozitate variabilă.

Lucrările prezentate de către participanți au cuprins probleme privind sinteze, caracterizări și utilizări ale schimbărilor de ioni.

Aspecte de sinteze de schimbători de ioni realizate în Combinatul chimic-Victoria au fost prezentate în patru referate ale unor colective de cercetători din combinat.

«Despre schimbători de ioni porоși» a vorbit chim. H. Knall din colectivul ing. I. Gros și ing. O. Popa. După o analiză a procedeelor cunoscute de polimerizare a cationiților puternic acizi cu structură macroporoasă, a descris pe larg cele două procedee de polimerizare alese în cercetările de laborator, și anume copolimerizarea cu adaos de dizolvant, care nu umflă copolimerul obținut, și polimerizarea cu adaos de substanțe macromoleculare la amestecul de monomer. De asemenea, a indicat condițiile de sulfonare a copolimerilor porоși pentru obținerea cationiților de tip Vionit CS-21 și Vionit CS-22. Prin aplicarea unei noi tehnici de copolimerizare se obțin schimbători de ioni cu calități deosebite în ceea ce privește proprietățile mecanice, chimice și cele ale schimbului ionic.

«Sinteza cationiților slab acizi cu structură macroporoasă» a fost expusă de către ing. Minodora Murgu din colectivul ing. I. Gros. În laborator s-a obținut un copolimer cu structură macroporoasă folosind ca monomeri metacrilat de metil și divinilbenzen. Acest cationit slab acid, cu structură macroporoasă, numit Vionit CC-21, are capacitatea de schimb, domeniul de *p*H și temperatura de lucru corespunzătoare schimbătorilor de ioni străini pe bază de rășini acrilice.

Lucrarea prezentată de ing. I. Florea din colectivul ing. I. Gros și ing. M. Suciu «Sinteza unor noi tipuri de anioniți» se ocupă cu cercetările în laborator pentru obținerea unor anioniți slab bazici. Vionit AS-1 are la bază un copolimer stirendivinilbenzen modificat prin clormetilare cu clordimetileter și aminat cu dimetilamină. Vionit AS-2 are la bază tot un copolimer stirendivinilbenzen, modificat prin clormetilare și aminat cu piridină, iar Vionit AS-3 rezultă prin aminarea cu etilenpoliamine a copolimerului stirendivinilbenzen clormetilat.

De asemenea, s-a reușit obținerea în fază de laborator a unor ioniți de policondensare pe bază de guanidină și melamină, ca de exemplu Vionit AC-1, cu bună capacitate de schimb.

«Obținerea anioniților puternic și slab bazici de tipul Vionit AT-1 și Vionit AS-1 pe stație-pilot» a fost prezentată de ing. L. Sava din colectivul ing. O. Popa și ing. T. Gros. După ce a reamintit fazele de obținere în laborator a acestor anioniți și avantajele procedeului ales, a descris fluxul tehnologic în instalația-pilot, care constă din: instalația de obținere a monoclordimetileterului, instalația de clormetilare a copolimerului stirendivinilbenzen și instalația de aminare a produsului clormetilat.

Reproductibilitatea rezultatelor obținute în instalație a permis stabilirea parametrilor de lucru, a consumurilor specifice și a altor date necesare întocmirii unui proiect pentru o instalație semiindustrială.

Aspecte de la obținerea materiilor prime pentru prepararea schimbătorilor de ioni a divinilbenzenului respectiv au făcut obiectul comunicării «Valorificarea produsului secundar vinilaromatic» de către ing. Georgeta Szomontany și ing. V. Mocearov de la Institutul Petrochim-Ploiești.

Produsul secundar vinilaromatic rezultat la fabricarea divinilbenzenului a fost hidrogenat total și selectiv în prezența unui catalizator de paladiu, obținîndu-se un amestec de benzen, toluen, etilbenzen, etiltoluen și dietilbenzen.

Componentul major din acest produs hidrogenat, dietilbenzenul, poate fi recuperat, ceea ce duce la o micșorare a consumului specific de materie primă pentru divinilbenzen.

Un studiu original despre «Polielectroliți macromoleculari insolubili pe bază de copolimeri vinilamine-divinilbenzen» a fost prezentat de dr. I. Scondac de la Institutul de chimie «Petre Poni» al Academiei Republicii Socialiste România, filiala Iași.

Prin reacția de hidrazinoliză și acidoliză sau alcalinoliză a copolimerilor și monomerilor vinilftalimidă-divinilbenzen, s-au obținut anioniți slab bazici de tipul vinilamină-divinilbenzen, cu capacitate de schimb de 10—11,5 mval/g.

Prin reacțiile de alchilare, carboxialchilare s-au obținut anioniți slab bazici și ioniți complexanți, precum și poliamfoliți, cu o capacitate de schimb de 5—10 mval/g.

Sinteza unui nou schimbător de ioni anorganic a fost arătată de asistent S. Moldoveanu din colectivul prof. Gr. Popa și lector Gh. Baiulescu de la Universitatea din București în lucrarea «Hexahidroxoantimoniatul de zirconil, un nou schimbător de ioni anorganic».

Comportarea unor schimbători de anioni în ceea ce privește adsorbția lor specifică în ultraviolet a fost prezentată de ing. Bela Calmanovici, de la ICECHIM, București, în lucrarea «Metodă spectrofotometrică pentru caracterizarea schimbătorilor de ioni».

S-au studiat anioniți puternic bazici (stirendivinilbenzen și poliaminici) și slab bazici (poliamine alifatice și aromatice). Cunoașterea funcției (acid sau bază) este suficientă pentru caracterizarea anioniților puternici, medii sau slabi. Gradul de reticulare poate fi apreciat semicantitativ.

Un studiu util comparativ despre « Determinarea capacității de schimb statice și dinamice a schimbătorilor de ioni » a fost efectuat de ing. I. Gros și chim. H. Knall de la Combinatul chimic-Victoria, care au analizat metodele de determinare a capacității de schimb indicate în literatura de specialitate prin verificarea lor în laborator, în vederea alegerii metodelor optime care să permită obținerea de rezultate reproductibile.

Ținînd seamă de multitudinea de metode de determinare a capacității de schimb ionic, s-a propus elaborarea în viitor a unui standard.

Un studiu despre « Caracterizarea capacității de schimb a cationitului Vionit CS-2 prin determinarea raportului viteză/concentrație » a fost expus de asistent Verona Andreescu din colectivul prof. M. Zapan și conf. M. Constantinescu de la Institutul de petrol, gaze și geologie.

Analizînd variația valorilor capacităților de schimb a cationiților Vionit CS-2 și Amberlite IR-120, se constată o asemănare în comportare, în special în cazul unor concentrații de 12 mval$CaCl_2$/l efluent și viteză de eluare de 250 ml/h. Numai la soluții foarte concentrate (circa 50°d), Amberlite IR-120 manifestă o capacitate de schimb ceva mai mare, indiferent de viteza de eluare.

În a doua lucrare a aceluiași colectiv s-a urmărit « Posibilitatea creșterii capacității de schimb a cationitului Vionit CS-2 prin variația duratei de regenerare », arătîndu-se că aceasta se poate realiza prin mărirea timpului de regenerare peste cele 29 min stabilite convențional și prin repetate operații de epuizare-regenerare.

Determinările la ambele lucrări au fost efectuate prin metoda autorilor, a măsurării potențialului electric dezvoltat în timpul schimbului ionic.

Pe baza ideii existenței unei analogii între comportarea anioniților și hîrtiei cromatografice, colectivul A. Grigorovici, T. Născuțiu, O. Constantinescu și M. Constantinescu de la Institutul de fizică atomică-București a elaborat lucrarea « Comportarea ionilor anorganici pe rășini schimbătoare de ioni și hîrtie cromatografică în medii de dizolvanți organici acizi ».

S-a studiat comportarea ionilor Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+} pe anioniții Amberlite IRA-400 și IR-120 în medii de dizolvanți organici și acid clorhidric. Ca dizolvanți s-au folosit alcoolii etilic, izopropilic, *n*-butilic și *terț*-butilic. Valorile coeficienților de distribuție în cazul amestecurilor de dizolvanți organici sînt mai mari decît în cazul soluțiilor apoase de acid clorhidric.

În vederea stabilirii analogiilor și deosebirilor în comportarea pe schimbători de ioni și pe hîrtie cromatografică, s-a comparat variația valorilor coeficienților de distribuție K_d cu a valorilor R_F determinate în aceiași developanți.

Aplicații ale schimbătorilor de ioni în industria alimentară au fost prezentate de colective conduse de prof. T. Ionescu de la Institutul de cercetări alimentare-București. Astfel, ing. I. Simionescu a arătat că « stabilizarea sucurilor de fructe prin schimb ionic » duce la obținerea de sucuri de fructe cu calități organoleptice plăcute astfel încît poate înlocui metoda pasteurizării și a adaosului de inhibitori și conservanți. Ionitul Vionit CS-2 dă aceleași bune rezultate ca și ioniții străini încercați (Zerolit 225, Allassion CS).

« Recuperarea acidului tartric din reziduurile de la distilarea drojdiei de vin prin schimb ionic » a fost expusă de chim. Bianca Toma. Cercetările în vederea recuperării în condiții optime a acidului tartric din borhot au arătat că prin procesul tehnologic original stabilit de către cercetători se poate obține direct acid tartric fără fază intermediară de tartrat de calciu. Produsul este de puritate avansată și, ca urmare a simplificării diverselor faze ale procesului tehnologic, prețul de cost este mai mic. Vionit CS-2 s-a comportat similar cu Levatit S 115 și Amberlite IR-120.

« Îmbunătățirea prin schimb ionic a distilatului de vin pentru coniac » a fost arătată de chim. Viorica Iliescu. Pentru micșorarea acidității distilatelor la o valoare optimă și eliminarea în limitele dorite a aldehidelor și alcoolilor superiori, care imprimă în general un gust neplăcut, se recomandă trecerea distilatului peste anioniți, iar pentru eliminarea cationilor, care ar produce depuneri în timpul depozitării, o trecere peste un cationit.

« Perspective ale folosirii schimbătorilor de ioni în industria minieră a Regiunii Maramureș » și « Aspecte ale experimentării unor anioniți la recuperarea aurului în procesul de cianurare » au fost arătate de dr. ing. A. P. Bodin, din colectivul ing. L. Soltz și V. Terdic de la Laboratorul de cercetări miniere-Baia-Mare.

Industria extragerii aurului din minereu prin cianurare prezintă un domeniu cu largi posibilități de aplicare a schimbătorilor de ioni, datorită avantajelor remarcabile, ca de exemplu mărirea randamentului de extragere a aurului, și evitării de operații costisitoare. Astfel, anionitul AV-18 prezintă o bună rezistență mecanică la acțiunea abrazivă a granulelor de minerale și realizează o extracție de 78,4% aur față de 73%, obținută în alte procese tehnologice.

La încercările efectuate de autori cu soluții de cianurare folosind diferiți anioniți, rezultatele cele mai bune au fost obținute cu Amberlite IRA-400, forma OH.

Studiul aplicării schimbătorilor de ioni pentru extracția aurului este înscris în planul de cercetări al Trustului minier-Baia-Mare.

Ing. I. Gh. Peteu de la Întreprinderea de carotaj și perforare-Ploiești a prezentat « Considerații asupra folosirii schimbătorilor de ioni în operațiile cu trasoare radioactive la sondele petroliere ».

Folosirea trasoarelor granulare sub formă de ioniți a intrat în uz în mod curent, contribuind la creșterea eficienței unor operații tipice, ca de exemplu pentru controlul cimentării coloanelor tubate la sonde cu adîncimi mari sau la operații solicitate la sonde cu straturi poroase și permeabile. S-au efectuat studii de laborator și în paralel experimentări la sonde, în vederea stabilirii condițiilor optime pentru aplicarea folosirii ioniților la aceste operații.

Se prevede utilizarea schimbătorilor de ioni marcați radioactiv și în alte operații ca de exemplu pentru determinarea zonelor de pierdere a noroiului de foraje în strat.

Un referat de ansamblu despre « Noi utilizări ale ioniților în domeniul tratării apelor » a fost expus de ing. L. Negulescu de la ISCIR-București.

Ca procedee noi de folosire a ioniților pentru tratarea apelor industriale, prezintă avantaje cele cu schimb continuu, ca de exemplu procedeul american Higgins sau procedeul japonez Asahi. De asemenea, s-au dezvoltat procedee care, pe lîngă cationii Cu^{2+}, Mg^{2+}, elimină și anionul HCO_3^-. La noi în țară s-au obținut rezultate bune la exprimentări cu cationiții Castel C-100 și Allassion CC.

Perfecționări în tehnica folosirii schimbătorilor de ioni s-au realizat prin obținerea unor randamente mai mari, aplicînd diferite procedee de regenerare, ca de exemplu procedeul englez „Compound" limitat la zeoliți cu granulație mare, sau procedeul german în contracurent al firmei Permutit; în Franța se folosește o metodă de regenerare pulsată, care se face prin injectare discontinuă a regenerantului.

Ca exemple de scheme aplicative s-au prezentat schema pentru dezalcalinizarea apelor cu duritate temporară mare, destinate alimentării cazanelor de presiune medie, și schema procedeului Kunin pentru tratarea apelor de cazane cu conținut mare de cloruri și sulfați.

Ing. D. Costian a vorbit despre realizările și perspectivele de viitor ale obținerii de schimbători de ioni la Uzina chimică-Dudești.

Din discuțiile care au urmat a reieșit interesul stîrnit de comunicările prezentate, simpozionul reprezentînd un prilej de schimb de experiență util. Eforturile

din anumite sectoare tehnice şi industriale pentru aplicarea ioniţilor sînt lăudabile; s-a remarcat însă lipsa unor reprezentanţi ai termocentralelor electrice, precum şi a unor direcţii mecanico-energetice din ministere, care sînt direct interesate pentru dedurizarea apelor industriale, domeniu în care schimbătorii de ioni au largă aplicaţie.

În încheiere s-a subliniat efortul depus de către Combinatul chimic-Victoria pentru iniţierea producţiei indigene de schimbători de ioni de bună calitate. Faţă de solicitările de livrare din ce în ce crescînde, capacitatea de producţie a ioniţilor Vionit trebuie mărită în viitorul apropiat.

Produsele chimice româneşti la Expoziţia economică de la Pekin

Între 5 şi 25 august a fost deschisă la Pekin Expoziţia economică a României. Pe o suprafaţă de 10 000 m² au fost expuse peste 2 000 de produse ale economiei româneşti: maşini-unelte, instalaţii de foraj, tractoare, autocamioane, produse chimice şi alte produse ale industriei grele, precum şi bunuri de consum. Dintre produsele chimice au fost expuse: produse sodice, îngrăşăminte minerale, materiale plastice, detergenţi, coloranţi, lacuri şi vopsele, medicamente, produse cosmetice şi altele.

De asemenea au fost amplasate machete de fabrici cu profilul respectiv: DAV de la Brazi, o fabrică de acid sulfuric şi o alta de sodă calcinată şi caustică. Delegaţi din partea Ministerului Industriei Chimice au prezentat în faţa specialiştilor chinezi următoarele conferinţe:

— dezvoltarea industriei chimice româneşti;

— industria petrochimică în România;

— produse chimice româneşti, care se oferă la export.

Standurile de produse chimice s-au bucurat de mult succes, ele fiind vizitate de personalităţi de seamă din viaţa politică şi economică a R. P. Chineze şi de un numeros public.

Cu această ocazie s-au încheiat contracte pentru exportul de policlorură de vinil pentru cablaj, precum şi cîteva sute de tone de negru de fum.

Organizarea expoziţiei economice româneşti la Pekin a contribuit între altele la o mai bună cunoaştere din partea poporului chinez a industriei noastre chimice, a potenţialului nostru de export de produse chimice şi la dezvoltarea legăturilor comerciale dintre ţara noastră şi Republica Populară Chineză.

Cel de-al 34-lea Tîrg internaţional de la Izmir — Turcia

Acest tîrg a avut loc în perioada 20 august — 20 septembrie 1965. Industria noastră chimică s-a prezentat cu o gamă variată de produse chimice, farmaceutice şi cosmetice. România a fost printre ţările cu cele mai multe exponate din acest domeniu.

Cu ocazia acestui tîrg s-au încheiat o serie de noi contracte pentru exportul de produse chimice româneşti în Turcia; sortimentul de produse cuprinde printre altele: materiale plastice (policlorură de vinil în praf şi granule, polistiren de uz general şi antişoc), bicarbonat de sodiu farmaceutic, cauciuc sintetic extins cu ulei (Carom 1712), pămînt decolorant Bamarin şi Azonaftol.

Tîrgul internaţional de la Stockholm

Suedia constituie o piaţă de desfacere importantă pentru produsele chimice româneşti. La acest tîrg, care a avut loc între 1 şi 12 septembrie 1965, au participat 26 ţări, între care şi ţara noastră. Au fost contractate cantităţi apreciabile de fenol românesc cu livrare în cursul anului 1965. Această cantitate reprezintă circa 34% din totalul importului de fenol al Suediei. Tot în cursul tîrgului s-au contractat cauciuc sintetic Carom şi cauciuc regenerat.

Prezenţa produselor chimice româneşti la tîrgul de la Stockholm a permis o mai bună cunoaştere a posibilităţilor industriei chimice româneşti din partea cercurilor de specialitate suedeze. Contactele directe, stabilite cu ocazia tîrgului, au contribuit la creşterea interesului pentru importul de produse chimice româneşti.

Tîrgul internaţional de la Viena

Acest tîrg a avut loc în perioada 12—18 septembrie 1965. Pentru a lua cunoştinţă de posibilităţile exportului de produse chimice româneşti, publicul a avut la dispoziţie o serie de exponate şi un birou comercial de informaţii. Lista de produse contractate cu această ocazie include: bicromat de sodiu, tripolifosfat de sodiu şi acetonă.

Fluosilicat de sodiu

După cum arată statisticile oficiale publicate în Franţa, România este în prezent cea mai mare furnizoare de fluosilicat de sodiu în această ţară. După ţara noastră urmează celelalte ţări furnizoare de fluosilicat de sodiu în Franţa, după cantităţile livrate în următoarea ordine: R. S. Cehoslovacă, Spania şi Olanda. În luna septembrie s-a încheiat un contract cu o firmă italiană pentru exportul de fluosilicat de sodiu.

Materiale plastice

În luna septembrie s-au încheiat noi contracte pentru export de materiale plastice româneşti. S-au vîndut astfel policlorură de vinil praf, obţinută prin procedeul de polimerizare în suspensie, unor firme din Israel şi Turcia şi granule din policlorură de vinil pentru cablaj unei firme din Turcia.

S-a mai vîndut polistiren de uz general şi antişoc în Turcia. În ceea ce priveşte polietilena, vînzările s-au perfectat pentru firme din Republica Populară Democrată Coreeană şi Olanda.

Expoziţie internaţională de chimie

A doua Expoziţie internaţională de chimie împreună cu al 17-lea Congres internaţional «Zilele chimiei 1966» vor avea loc între 7 şi 16 septembrie 1966, la Milano.

La expoziţie va participa un număr însemnat de ţări; ea va fi împărţită în sectoarele: cercetare şi control; ambalaje; energie nucleară şi tehnică nucleară.

Pentru congres sînt prevăzute trei grupe de conferinţe: «Zilele chimiei», care se vor ocupa cu îngrăşăminte chimice; «Zilele europene ale ingineriei chimice», care vor avea teme referitoare la condiţii extreme de temperatură şi presiune din industria chimică, în special în ceea ce priveşte comportarea materialelor; în cadrul «Conferinţelor tehnice» se vor prezenta ultimele realizări din domeniul aparaturii de laborator, aparatelor industriale şi producţiei chimice.

Noi produse chimice pentru agricultură

La Combinatul chimic — Borzeşti se execută lucrări pentru punerea în funcţiune a unei instalaţii de antidăunători pentru agricultură. Ca urmare se va produce ierbicidul «2,4-D», care permite sporirea producţiei de grîu pe terenurile tratate cu 200—300 kg la hectar. Un alt produs care se realizează în mod experimental aici este insectofungicidul «F.B.-7» destinat tratării seminţelor de grîu. Noul produs combate atît mălura, cît şi insectele care atacă seminţele în timpul germinaţiei.

Coloranţi organici

La fabrica «Colorom» — Codlea a început producţia pe scară industrială a coloranţilor brun-velur 2G, roşu-velur 4R şi albastru-velur 14, utilizaţi la vopsirea pieilor de velur.

Pentru prima oară se află în curs de fabricaţie patru coloranţi noi din grupa melanil, folosiţi la vopsirea firelor polinitrilacrilice, şi colorantul rezistent la lumină Sirius-roz pentru industria bumbacului. În laboratorul de cercetări al fabricii au fost sintetizaţi colorantul bazic Astrazonblau B şi G şi colorantul de cadă Alizaringrün B.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Studiul influenţei principalilor parametri ai dispozitivului distribuitor de gaze şi a altor variabile asupra calităţii stratului pseudofluidizat. În experienţele descrise, s-a măsurat pulsaţia căderii de presiune la diferite regimuri de pseudofluidizare şi cu diverse materiale (nisip, cenuşi de pirită, antracit etc.). S-a dedus o expresie matematică pentru indicele de omogenitate al stratului pseudofluidizat B, caracterizat prin pulsaţia medie a căderii de presiune în întregul strat.

S-a constatat că omogenitatea stratului pseudofluidizat scade cu creşterea înălţimii stratului la o viteză constantă a aerului şi cu creşterea densităţii materialului polidispers. Omogenitatea creşte cu mărirea diametrului particulelor materialului supus fluidizării.

Iofa, M. S. Him. i Neft. Maşinostr, nr. 7, iul. 1965, p. 24–26.

Unele reguli ale hidrodinamicii stratului fluidizat. Se analizează problema influenţei factorilor constructivi ai sistemului de repartiţie a gazului şi a altor mărimi variabile asupra calităţii fluidizării.

Oscilarea presiunii gazului transportor reprezintă unul dintre factorii hotărîtori ai calităţii fluidizării. Utilizîndu-se metoda tensiometrică pentru măsurarea oscilării presiunii în stratul fluidizat, s-au stabilit condiţiile optime de fluidizare pentru umpluturi cu o greutate specifică de 1 500–4 500 kg/m³. Fluidizarea optimă corespunde unei anumite secţiuni libere a sitei de repartiţie a gazului; în cazul unor secţiuni libere egale, rezultate mai bune se obţin la diametre mai mici ale orificiilor. Trebuie subliniat că o uniformitate maximă a stratului fluidizat se obţine la o înălţime minimă a acestuia.

Iufa, M. S. Grigoriev, G. P., Varenţov, P. V. J. Prikl. Him., **38**, nr. 7, 1965, p. 1 520–1 527.

Determinarea experimentală a vitezei de adsorbţie a vaporilor de apă de către diferiţi adsorbanţi. Aplicaţie la calculul coloanelor de uscare. După ce se descriu metodele experimentale utilizate pentru determinarea vitezei de adsorbţie a vaporilor de apă de către un adsorbant — operaţie care a fost realizată: 1) pe un reactor integral; 2) pe un reactor diferenţial şi 3) pe o bilă sau particulă elementară de adsorbant — sînt discutate rezultatele obţinute prin aceste metode şi, mai ales, influenţa parametrilor principali (temperatura, presiunea şi umiditatea gazului, viteza gazului, granulometria adsorbantului, natura adsorbantului etc.) asupra vitezei de adsorbţie. În continuare se arată cum, pe baza cunoaşterii parametrilor specifici ai unui adsorbant (cinetică de adsorbţie, izotermă de adsorbţie, căldură de adsorbţie etc.), se poate efectua calculul coloanelor de uscare, folosindu-se în acest scop o maşină electrică de calcul numerică gamma 30.

Gabez, E. Ind. Chim. Belge, **30**, nr. 9, sept. 1965, p. 917–932.

Schimbătoare de căldură cu tuburi flexibile. Tuburi de teflon, cu diametre exterioare de 0,08–0,25 in. au fost utilizate cu succes în schimbătoare de căldură. Dezavantajul unei conductivităţi termice scăzute pe care îl prezintă materialul plastic este minimalizat prin folosirea unor tuburi cu diametru mic şi pereţi subţiri, astfel încît rezistenţa peretelui tubului este redusă. Totodată este mărită şi suprafaţa de schimb termic.

Se indică caracteristicile schimbătorului de căldură, performanţa transferului termic, coeficienţii filmului, factorul j etc.

Gitjens, R. E., Minor, W. R. şi Tomsic, V. J. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 7, iul. 1965, p. 55–62.

Rezistenţa interfacială faţă de transferul de materie în sisteme lichid — lichid

Brovon, A. H. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 9, sept. 1965, p. 622–626.

Coloană cu rotor pentru distilare moleculară

Malafeev, N. A., Maliusov, V. A., Umnik, N. N. şi Podgornaia, I. V. Him. i Neft. Maşinostr., nr. 7, iul. 1965, p. 4–6.

Instalaţii de uscare prin atomizare pentru fabricarea săpunurilor şi a detergenţilor sintetici

Jury, E. Tenside, **2**, nr. 7, iul. 1965, p. 209–216.

CHIMIE FIZICĂ

Abateri de la legile Dalton şi Amagat. Se măsoară cu o balanţă de presiune de precizie presiunile de umplere ale unor amestecuri bioxid de carbon-oxigen şi oxid de azot-oxigen la presiuni de pînă la 100 kg/cm², făcute într-un recipient controlat, la 25°C. Calculul arată că chiar după corecţiile pentru abateri de la legea lui Boyle, abaterile de la legile lui Dalton şi Amagat sînt considerabile. Presiunea finală a amestecului poate fi cu pînă la 10% sub suma presiunilor parţiale teoretice, în timp ce volumul poate creşte la amestecare cu pînă la 14%. Rezultatele experimentale indică o mai bună concordanţă cu calculul făcut după ecuaţia de stare Beattie-Bridgeman.

Din, F. şi Burn, I. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 7, (511), iul. 1965, p. 1 351–1 363.

Studiul disocierii ionilor din propan la spectrometru de masă dublu. S-au determinat pe spectrometru de masă dublu secţiunile efective ale disocierii la ciocnirile cu atomi de neon a diferiţilor ioni, cu o singură sarcină de la propan. Secţiunile complete ale disocierilor ionilor poliatomici ajung la mărimi de $1-2 \cdot 10^{-15}$ cm²/atom. Secţiunile de disociere a ionilor cu număr par de atomi de hidrogen sînt mai mari decît cele ale ionilor cu număr impar de atomi de hidrogen. Rezultatele arată că ionii radicali sînt mai puţin stabili la disociere decît ionii molecule. De la primii este cea mai probabilă extragerea de hidrogen ca atomi H şi molecule H_2, iar de la ceilalţi, sub formă de molecule H_2. Analiza statistică a spectrelor de masă duce la rezultate concordante. După formarea ionilor prin ionizarea moleculelor cu electroni în sursa de ioni, ionii suferă modificări structurale constînd în întărirea legăturilor C—C şi în migrarea valenţei libere. Există o legătură determinată între probabilitatea formării unui ion de tip dat şi mărimea energiei necesară pentru aceasta. La disocierea ionilor se produc preferenţial procese cu consum de energie; produsele cele mai probabile ale ruperii legăturilor C—H sînt ionii $C_3H_7^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_3^+$, molecula H_2 şi atomii H. La disocierea ionilor $C_3H_8^+$ cu ruperea legăturilor C—C, produsele cele mai probabile sînt ionii $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$, radicalii CH_3 şi molecula CH_2.

Kuprianov, S. E. şi Perov, A. A. J. Fiz. Him., **39**, nr. 7, 1965, p. 1 640–1 646.

Chemiluminiscenţa la compuşi organici. Cu ajutorul aparatelor de măsură ultrasensibile s-a pus în evidenţă faptul că chemiluminiscenţa la oxidarea substanţelor organice în soluţie este un fenomen foarte răspîndit.

Se dau informații asupra fenomenelor de chemiluminiscență la reacția clorurii de oxalil sau a nitrililor cu peroxid de hidrogen, autooxidarea, oxidarea sau diverse reacții ale compușilor Grignard, polifenolilor, tetrakis-(dimetilamino)-etilenei, 2,4,5-trifenilimidazolul (Lophin), săruri de 9,9-diacridiniu (Lucigenine), hidrazida acidului 3-aminoftalic (Luminol). Se discută relațiile structură-chemiluminiscență, precum și mecanismul atribuit reacțiilor perechilor de radicali-ioni.

Gundermann, K. D. Angew. Chem., **77**, nr. 13, iul. 1965, p. 572–580.

Măsurători asupra sistemelor de duble legături izolate. Spectrele de absorbție în ultraviolet ale esterilor acizilor grași. Se dau spectrele de absorbție în ultravioletul îndepărtat a 30 esteri de acizi grași (esterii metilici ai acizilor petroselinic, erucic, nervonic, palmitoleic, elaidic, oleic, linoleic, arahidonic, ricinoleic, ricinelaidic, lesquerolic, vernolic, densipolic, linolic, linoleic, linolelaidic, sterculic etc.), conținînd una sau mai multe duble legături izolate, precum și spectrele *cis*- și *trans*-2-octenei și ale acidului stearic și 12-hidroxistearic. Se descrie o tehnică pentru determinarea numărului de legături olefinice în diverse sisteme neconjugate.

Binder, R. G., Goldblatt, L. A. și Applewhite, T. H. J. Org. Chem., **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 2 371–2 376.

Dependența de presiune a sistemului heteroazeotropic *n*-butanol – apă. Echilibrul lichid-vapori al sistemului heteroazeotropic *n*-butanol–apă a fost studiat în întreg domeniul de raporturi molare în condiții izobare între 760 și 8 100 torr. Se obțin date pentru coeficienții de activitate și valabilitățile relative. Dependența presiune-temperatură de fierbere a azeotropului se exprimă prin ecuația:

$$\log p_{az.} = 8{,}11 - \frac{1{,}69}{t + 230}.$$

Pe baza relației empirice Nutting-Horsley se deduce că punctul azeotrop dispare la 900 at.

Hessel, D. și Geiseler, G. Z. Phys. Chem. (Leipzig), **229**, nr. 3–4, iul. 1965, p. 199–209.

Studiul echilibrului lichid-vapori în sistemele hidrocarbură–apă cu ajutorul izotopului radioactiv al hidrogenului–tritiul. Se prezintă rezultatele studierii repartiției de echilibru a apei între lichid și vapori în *n*-hexan, *n*-heptan și ciclohexan cu ajutorul metodei indicatorilor radioactivi. În acest scop s-a folosit apă tritiată. Cu ajutorul metodei descrise s-au determinat solubilitatea apei în hidrocarburile menționate la 20°C și echilibrul fazic lichid-vapori al soluțiilor omogene de apă în aceste hidrocarburi la presiune atmosferică. S-a arătat că la distilarea soluțiilor diluate de acest tip, apa trece în distilat.
Datele obținute permit să se calculeze parametrii uscării avansate a hidrocarburilor prin metoda rectificării.

Zelvenski, I. D., Efremov, A. A. și Larin, G. M. Him. i. Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 7, iul. 1965, p. 3–7.

Prezicerea coeficienților de difuziune pentru amestecuri de *n*-alcani lichizi. Cercetîndu-se regularitățile unor *n*-alcani, s-au determinat relații semiempirice care corelează cele trei tipuri de coeficienți de difuziune pentru aceste hidrocarburi. Cu aceste relații se pot estima coeficienții de difuziune particulari, cu o exactitate de 5%. Se propune o nomogramă pentru coeficienții de autodifuziune pentru *n*-alcani.
Se prevede posibilitatea extinderii generalizării date și la alte serii omologe care formează soluții regulate, ca de exemplu *n*-alchene, 2-metil-*n*-alcani.

Van Greet, A. L. și Adamson, A. W. Ind. Eng. Chem., **57**, nr. 7, iul. 1965, p. 62–66.

Aplicațiile chimice ale efectului Mössbauer. 2. Stările de oxidare a fierului în crocidolită și amosită.

Gibb, T. C. și Greenwood, N. N. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 7 (511, iul. 1965, p. 1 317–1 324.

Termochimia polimerizării. II. Aspecte termochimice ale copolimerizării de echilibru.

Sawada, H. J. Polymer Sci. A3, nr. 7, iul. 1965, p. 2 483–2 490.

Studii asupra zeoliților. V. Comportarea la deshidratare a Na–P-zeoliților și a unor derivați de schimbători de ioni

Taylor, A. M. și Roy, R. J. Chem. Soc., iul. 1965, p. 4 028–4 043.

Determinarea compoziției fazei solide în sistemele cuaternare de tip «apă – trei săruri cu ion comun»

Scholle, S. Chem. Zvesti, **19**, nr. 7, iul. 1965, p. 521–529.

CATALIZĂ

Activarea și pasivarea catalizatorilor de crom-nichel. Cu ajutorul analizei termogravimetrice s-au cercetat activarea și pasivarea catalizatorilor de purificare din crom-nichel, determinîndu-se adsorbția oxigenului, conținutul de hidrogen și conținutul de nichel metalic. În timpul pasivării catalizatorului redus, oxigenul acoperă suprafața catalizatorului, pătrunzînd cu atît mai profund, cu cît temperatura de lucru este mai ridicată. Apa rezultată prin reacția dintre oxigen și hidrogenul reținut prin chemosorbție este legată chimic și nu se desoarbe chiar la temperaturi ridicate. Pasivarea este o reacție puternic exotermă. Activarea catalizatorilor de crom-nichel cu hidrogen decurge optim la 150–180°C.

Pour, V. Chem. Průmysl, **15/40**, nr. 7, iul. 1965, p. 388–392.

Noi proprietăți catalitice ale oxidului de ytriu. În lucrare sînt redate rezultatele obținute la hidrogenarea și izomerizarea hidrocarburilor nesaturate în prezență de oxid de ytriu. Reacțiile au fost studiate pe o instalație continuă, pe un catalizator sub formă de granule, complet lipsit de cupru și cu un conținut de fier pînă la 0,001%.
Activitatea catalitică pronunțată a oxidului de ytriu a fost dovedită la hidrogenarea etilenei, propenei, butadienei, acetilenei și 2-metilpentenei-1.
Dacă reacția de hidrogenare a etilenei și propenei nu este însoțită de nici un proces secundar, hidrocarburile nesaturate cu catenă mai lungă suferă însă transformări mai complexe. Astfel, de exemplu, 2-metilpentena-1 se hidrogenează la 320°C, la o viteză volumară de 216 h^{-1}, numai în proporție de 10%, reacția predominantă fiind cea de izomerizare, obținîndu-se astfel un amestec de 2-metilpentene.
O condiție necesară pentru obținerea de rezultate bune constă în activarea catalizatorului cu hidrogen. Trebuie remarcat că în acest caz se exclude posibilitatea reducerii oxidului pînă la ytriu metalic, deoarece, după cum s-a constatat, structura cristalină a catalizatorului nu suferă nici o modificare în aceste condiții pînă la temperatura de 1 800°C.

Topcieva, K. V. și Steținko, V. I. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 4, iul. – aug. 1965, p. 751.

Proprietățile catalitice ale oxidului de prazeodim în reacțiile de dehidrogenare și deshidratare a alcoolilor și în dehidrogenarea tetralinei

Tolstopiatova, A. A., Iui Ti-Tiuan și Gorșkova, L. S., Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 466–471.

Determinarea acidității centrelor de aciditate de pe suprafața catalizatorilor eterogeni prin titrare termometrică

Valcha, J. Chem. Průmysl, **15/40**, nr. 7, iul. 1965, p. 397–401.

CINETICĂ

Cinetica oxidării metanolului la formaldehidă cu catalizator pe bază de oxizi de Fe și Mo. III. Ecuația cinetică pentru reacția secundară $CH_2O + 1/2O_2 \rightarrow CO + H_2O$. În continuarea cercetărilor asupra oxidării catalitice a metanolului la formaldehidă, s-a studiat reacția de formare a oxidului de carbon, cea mai importantă dintre reacțiile secundare care însoțesc oxidarea. Viteza de formare a acestui compus poate fi reprezentată prin ecuația:

$$R_{CO} = 2{,}42 \cdot 10^5 p_{CH_2O,i} \exp - \frac{8\,025}{T_s},$$ în care R_{CO} reprezintă

viteza reacției de formare a CO; $p_{CH_2O,i}$ — presiunea formaldehidei între particulele de catalizator; T_s — temperatura granulelor de catalizator.

În condițiile examinate (temperatura fazei gazoase mai mică de 460°C) celalalte reacții secundare sînt neglijabile, CO rămînînd, practic, singurul produs secundar care se formează la reacția de oxidare a CH_3OH la CH_2O, catalizată de oxizi de Mo și Fe. Se interpretează formarea lui ca urmare a descompunerii formaldehidei în fază adsorbită, la CO și H_2 (după care are loc o oxidare rapidă a hidrogenului).

Dente, M. și Collina, A. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 8, aug. 1965, p. 821–829.

Mecanismul reacțiilor de substituție în mediu eterogen. Sînt examinate reacțiile dintre derivați halogenați puțin solubili în apă și agenții nucleofili (apă, ioni OH^- etc.), conform ecuațiilor:

$$HOH + RX \rightarrow ROH + HX \quad (1)$$

$$OH^- + RX \rightarrow ROH + X^- \quad (2)$$

Ca derivați halogenați s-au folosit sulfura de *bis*-2-cloretil, fluorura de *o,o'*-diizopropil-fosforil, cianura de *N*-dimetilamido-*o*-etilfosforil, foarte asemănătoare halogenurilor acide, și clorura de benzoil.

S-a constatat că substituția acestor compuși în mediu eterogen decurge în două etape: dizolvarea compușilor organici în apă, urmată de reacție chimică. Mecanismul procesului constă, probabil, în formarea de complecși între halogenuri și apă sau alți agenți nucleofili la limita de separare a fazelor. Se discută influența agitării asupra procesului.

Beneš, J. Collection Czech. Chem. Commun, **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 2 164–2 177.

Cinetica dehidrogenării catalitice a etilbenzenului la stiren. S-a studiat viteza de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren, folosindu-se tehnica cu reactor diferențial și tehnica cu reactor integral, la temperaturi de la 495 la 630°C și presiuni de la 1 la 11 atm.

O serie de cercetări au fost efectuate la 495°C și diferite valori pentru raportul apă/etilbenzen. Nu s-a constatat o influență a acestui raport asupra vitezei reacției de dehidrogenare. O altă serie de cercetări au fost efectuate la diferite temperaturi, cu un raport apă/etilbenzen constant. S-a găsit că coeficientul de adsorbție a stirenului față de etilbenzen este de 8,0; el este independent de temperatură.

Reacțiile de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului au fost interpretate cu ajutorul unui model cinetic în care se consideră că are loc chemisorbția etilbenzenului și a stirenului pe suprafața catalizatorului. La temperaturile cele mai ridicate sînt prezente mici cantități de subproduse cracate (benzen și toluen). Formarea lor este interpretată din punct de vedere cinetic. Se conclude că modelul cinetic propus este satisfăcător pentru interpretarea cineticii de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren, în condițiile indicate. Pentru o cercetare a performanței reactorului la temperaturi de peste 630°C sînt necesare informații cinetice în plus, cu privire la influența temperaturii asupra constantei de viteză a formării subproduselor.

Carra, S. și Forni, L. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 3, iul. 1965, p. 281–285.

Cinetica și mecanismul oxidării în fază lichidă a metacroleinei în acid metacrilic. S-a studiat oxidarea metacroleinei în fază lichidă în prezența unor săruri de nichel, cupru, mangan și cobalt, la temperaturi relativ joase (0–45°C), stabilindu-se cinetica reacției în prezența acetatului și oleatului de cobalt.

Pe baza studiilor efectuate s-a putut trage concluzia că reacția decurge după un mecanism radicalic, cu formare, într-o primă etapă, a hidroperoxidului acidului metacrilic. Prezența radicalilor liberi are drept urmare apariția polimerilor acestui acid, după același mecanism. Mecanismul radicalic al reacției a fost confirmat prin influența negativă a unei serii de inhibitori asupra procesului de oxidare a metacroleinei în fază lichidă. Oxidarea metacroleinei a fost efectuată, de asemenea, în prezența catalizatorului de argint, studiindu-se și în acest caz cinetica reacției. Aceasta decurge după un alt mecanism, diferit de cel radicalic și analog celui de oxidare a etenei în oxidul de etilenă pe același catalizator.

Farberov, M. I. și Koșel, G. N. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 666–673.

Cinetica hidrogenolizei tiofenilor și sulfurilor în condițiile reformării catalitice. S-a studiat cinetica reacției de hidrogenoliză a 2-butil-tiofenului în proces continuu, la 275, 300 și 325°C și diferite viteze volumare. Reacția de hidrogenoliză se desfășoară prin stadiile intermediare de formare a tiofenului, mercaptanilor și sulfurilor. Datele experimentale concordă cu ecuația:

$$\frac{1}{U} = -\beta \frac{x}{U} + k_1,$$

în care:

$$U = \frac{f(x)}{w}$$

x — gradul de transformare a tiofenului în hidrogen sulfurat și hidrocarbură;
w — viteza procesului eterogen;
β — o funcție de coeficienți de absorbție, rapoartele molare de componente și presiune;
k_1 — o funcție de constantele de viteză, coeficienții de adsorbție, rapoarte molare și presiune.

Se dau expresiile și valorile pentru U, β și k_1.

Feizhanov, F. A., Pancenkov, G. M. și Kolesnikov, I. M. J. Fiz. Him., **39**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 647–1 652.

Cinetica hidrogenării oxidului de carbon pe un catalizator de nichel

Vlasenko, V. M., Iuzefovici, G. E., și Rusov, M. T. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 688–694.

CHIMIE ANORGANICĂ

Acțiunea cantităților mici de fluoruri, conținute în acidul sulfuric concentrat, asupra suprafețelor de sticlă. Suprafețele de sticlă tratate cu acid sulfuric concentrat, care conține cantități mici de fluoruri, prezintă un fenomen de «fobie» la acțiunea acidului sulfuric, nemaifiind umectate de soluția acidă viscoasă. Studiindu-se în mod detaliat cauzele și condițiile în care se produce acest efect particular, trecător, s-a ajuns la concluzia că efectul s-ar datora formării unei combinații superficiale Si-O-F, care împiedică umectarea suprafeței de sticlă silicioasă de către acidul sulfuric. Această combinație determină modificări locale pe suprafața de sticlă, care pot fi urmărite cu ajutorul microscopului electronic.

Parissakis, G. și Skalos, G. Z. Anorg. Allgem. Chem., **337**, nr. 5–6, iun. 1965, p. 301–308.

Extracția cu alcool amilic a complexului citric al titanului în prezența tri-*n*-butilaminei. Gradul de extracție cu alcool amilic al tri-*n*-butilaminocitratului de titan depinde de *p*H-ul soluției. Maximul extracției (93–95%) are loc la *p*H = 4. Prin metoda deplasării echilibrului s-a stabilit că raportul molar al aminei față de titan în compusul extras cu alcool *n*-amilic este patru și transferul de ioni a arătat că titanul se găsește în partea anionică a compusului. Compararea dependenței gradului de extracție și a caracterului variației concentrației anionilor acidului citric de compoziție diferită de *p*H-ul soluției permite a se emite presupunerea că în compoziția părții anionice a complexului care se extrage intră anionii $H_2C_6H_5O_7^-$.

Piatnițki, I. V. și Harcenko, A. Ukr. Him. J., **31**, nr. 7, iul, 1965, p. 714–717.

«Aerosil» hidrofob. Obținere, proprietăți, comportare. «Aerosilul R 972» este un aerosol hidrofob, pe bază de bioxid de siliciu foarte pur, cu un diametru al particulelor de 10–40 mμ. Se prezintă metodele de preparare a acestui produs, datele analitice, principalele proprietăți fizico-chimice (comportarea față de apă, față de lichidele organice), precum și rolul adaosurilor de «Aerosil R 972» la lichidele organice în modificarea caracteristicilor reologice

ale acestora, fapt care prezintă o deosebită importanță la prepararea unor catalizatori fin divizați, ușor dispersabili.
Studiile toxicologice au arătat că produsul «Aerosil R 972» este inofensiv la manipulare și inhalare și nu provoacă silicoză.

Brünner, H. și Schutte, D. Chemiker Z., **89**, nr. 13, iul. 1965, p. 437–440.

Solubilitatea bioxidului de sulf în apă. Folosind metoda absorbției dinamice au fost determinate concentrațiile de echilibru ale bioxidului de sulf în apă la presiunile parțiale ale SO_2 între 15 și 130 mm col. Hg (2–15% SO_2) și la temperaturi de la 20 pînă la 60°C. A fost determinată variația constantei lui Henry în funcție de temperatură și s-a stabilit ecuația care exprimă variația solubilității SO_2 în apă cu temperatura, în funcție de presiunea parțială a SO_2.

Vosolsobe, J., Simecek, A., Michalek, J. și Kadlec, B. Chem. Průmysl, **15/40**, nr. 7, iul. 1965, p. 401–404.

Densitatea, viscozitatea și tensiunea superficială a triclorurilor de aluminiu și de galiu. Triclorurile de aluminiu și de galiu prezintă un mare interes practic în vederea purificării înaintate a celor două metale prin procedeul rectificării. Pentru studiul acestui proces sînt necesare date precise asupra substanțelor prelucrate atît în stare lichidă cît și gazoasă. Au fost determinate experimental greutatea specifică, viscozitatea și tensiunea superficială a $GaCl_3$ și $AlCl_3$ într-un interval larg de temperaturi, calculîndu-se apoi temperaturile critice ale triclorurilor cercetate.

Niselson, L. A. și Sokolova, T. D. J. Neorgan. Him., **10**, nr. 7. iul. 1965, p. 1 516–1 519.

Reducerea halogenurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase în descărcări de înaltă frecvență. II. Rolul electronilor. Halogenurile metalelor alcaline pot fi reduse la metalele respective, prin descărcări electrice de joasă presiune, în hidrogen, heliu sau azot. Rezultatele obținute au sugerat părerea că la această reacție, speciile active ar fi electronii și că condițiile de energie ale electronilor sînt reflectate în efectul variației presiunii gazului asupra vitezei de reducere.
Sînt discutate suprafața probelor și efectul dimerizării halogenurilor, reducerea maximă și efectul concentrației moleculelor de halogenuri și evidența unui mecanism de electroni. Se arată că relația între viteza de reducere R și energia necesară electronilor să reacționeze cu moleculele de halogenură este $R = kP^{1,7}$, unde k este o constantă.

Mc. Taggart, F. K. Australian J. Chem., **18**, nr. 7, iul. 1965, p. 949–957.

Sinteza directă a alchilclorsilanilor. III. Sinteza etilclorsilanilor cu un amestec de clorură de etil și acid clorhidric gazos. S-a studiat mecanismul sintezei etilclorsilanilor cu un amestec de clorură de etil și acid clorhidric. S-a lucrat cu un raport molar de clorură de etil — acid clorhidric de 2,5: 4, materia primă fiind un aliaj de siliciu cu 20% Cu, cu mărimea particulelor de 60–100 mesh. În aceste condiții, halogenura organosilicică obținută predominant este etiltriclorsilanul. Se consideră că etiltriclorsilanul rezultă prin etilarea triclorsilanului format într-o reacție primară. Prezența triclorurii de bor mărește cantitatea de etiltriclorsilani rezultați.

Csákvári, B., Jenei, S., Knausz, D. și Telegdi, L. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, nr. 4. 1965, p. 31–36.

Sinteza unor fenilditiocarbamați de staniu, plumb și antimoniu

Kupchik, J. E. și Calabretta, P. J. Inorg. Chem. **4**, nr. 7, iul. 1965, p. 973–978.

Tetrafluorura de ceriu. I. Preparare și reacție

Asker, W. J. și Wylie, A. W. Australian J. Chem. **18**, nr. 7, iul. 1965, p. 909–968.

SUBSTANȚE PURE — SEMICONDUCTOARE

Cinetica depunerilor epitaxiale de siliciu în cazul folosirii procesului de iodură la presiuni joase. S-au studiat factorii care influențează transportul vaporilor de siliciu într-un tub închis în cazul procesului ciclic cu iodură la presiuni joase. S-a studiat cinetica transportului de la sursă la substrat și s-a stabilit că aceasta concordă cu mecanismul de difuziune controlată. Modelul elaborat poate fi folosit pentru aprecierea vitezei de depunere în diferite condiții. Dotarea cu impurități s-a realizat prin includerea acestora în siliciul folosit drept sursă.

May, J. E. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 7, iul. 1965, p. 710–713.

Creșterea monocristalelor de seleniură de indiu din fază gazoasă. Folosind reacțiile de transport în mediu gazos și iodul drept transportor, la diferite temperaturi, s-au obținut următoarele tipuri de seleniuri de indiu: In_2Se, InSe, In_5Se_6, α-In_2Se_3, β-In_2Se_3, γ-In_2Se_3 și δ-In_2Se_3. Toate tipurile de seleniuri de indiu au proprietăți semiconductoare. Se dau condițiile pentru obținerea tuturor tipurilor de seleniuri și se dau caracteristicile fizice ale cristalelor obținute.

Medvedeva, Z. S. și Guliev, T. N. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 6, iun. 1965, p. 848–852.

Cercetarea condițiilor de sinteză a carburii de titan pure prin procedee metaloceramice. S-a obținut carbura de titan de înaltă puritate cu parametrii rețelei cristaline de 4,3281 Å și cu un conținut de carbon legat de 20% gravimetrice, prin procedee metaloceramice, în vid înaintat ($2 \cdot 10^{-5}$ mm col. Hg) și la o temperatură de 2 020°K. S-a constatat că prezența oxigenului îngreuiază desfășurarea procesului și alterează parametrii de rețea.

Avgustinik, A. I., Klimașin, G. M. și Kozlovski, L. V. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 6, iun. 1965, p. 830–834.

Extracția cu dizolvant a cesiului (și rubidiului) din leșii de minereuri, cu fenoli substituiți. S-a propus un nou procedeu de extragere cu dizolvant care se poate aplica cu ușurință la obținerea unor compuși de cesiu (și de rubidiu) de mare puritate.
Cu ajutorul unui sistem continuu, simplu, cesiul este obținut prin extragerea selectivă cu fenoli substituiți, diluați cu hidrocarburi, după care urmează o tratare cu un acid. În modul acesta recuperarea cesiului din leșiile minereului este de peste 99%, iar separările de alte substanțe existente în leșii, inclusiv metalele alcaline, sînt foarte eficace.
Procedeul constă în solubilizarea minereului de cesiu (cel mai bogat în cesiu fiind polucitul, un alumino-silicat de cesiu, hidratat) prin topirea alcalină cu un amestec de carbonat de sodiu și clorură de sodiu, leșierea cu apă, extracția cu o soluție 1 M de 4-*sec*.-butil-2-(α-metilbenzen) fenol în benzină, tratarea extractului cu acid clorhidric diluat, urmată de o tratare cu apă și bioxid de carbon. Rezultă o soluție de carbonat de cesiu cu mai puțin de 0,01% impurități; carbonatul de cesiu foarte pur, obținut după evaporarea soluției, poate reprezenta o sursă convenabilă pentru obținerea altor săruri de cesiu. Metoda poate fi aplicată și la recuperarea și purificarea rubidiului.

Arnold, W. D., Crouse, D. J. și Brown, K. B. Ind. Eng. Chem., Process, Design. Develop., **4**, nr. 3, iul. 1965, p. 245–258.

ELECTROCHIMIE

Depunerea electrolitică a aliajelor de plumb cu cupru și antimoniu dintr-o baie complexă de sulfat și acetat de plumb. S-au depus electrolitic din băi complexe de sulfat și acetat de plumb aliaje de plumb-cupru-antimoniu, asemănătoare cu aliajele pentru lagăre. Compoziția aliajelor poate fi modificată variind conținutul sărurilor corespunzătoare în soluția de electroliză. Depuneri electrolitice cu caracteristici optime (cu granulație fină, omogene și compacte) se obțin la temperaturi cuprinse între 20 și 30°C, la densități de curent de 1,0–1,5 A/dm² și la pH = 6–8. Randamentul de curent este de circa 100% atît la anod cît și la catod.

Machu, W., Lotfy, Ali El Sayed Badawy, M. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 554–559.

Influența substanțelor superficial active asupra supratensiunii hidrogenului pe indiu. Dată fiind importanța pe care o capătă indiul în tehnica modernă, precum și lipsa unor lucrări mai ample asupra supratensiunii hidrogenului pe suprafața acestui metal, s-a cercetat cinetica degajării hidrogenului pe indiu în soluții pure de H_2SO_4 2n și în prezența unor adaosuri superficial active. Influența adaosurilor superficial active asupra supratensiunii hidrogenului a

arătat că în cazul indiului este aplicabilă teoria descărcărilor încetinite, fenomen care concordă cu aşezarea indiului în sistemul periodic.

Petrenko, A. T. Elektrohimiia, **1**, nr. 7, iul. 1965, p. 839–843.

Electrodializa în electroliza matelor nichelifere

Baumgartel, E. Erzmetall, **18**, nr. 7, iul. 1965, p. 335–338.

Polarizarea de concentraţie pe membrane schimbătoare de ioni la demineralizarea electrodialitică

Mandetsloot, W. G. B. şi Hicks, R. E. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 3, iul. 1965, p. 304–308.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Observaţii asupra transformărilor alotrope ale sescvioxizilor pămînturilor rare. S-au studiat prin analiză termică transformările alotrope ale sescvioxizilor pămînturilor rare în intervalul de temperaturi de la 1 800 la 2 400°C, urmărindu-se influenţa unor adaosuri de oxizi (CaO, SrO) asupra acestor transformări. Cu ajutorul analizei prin difracţia razelor X s-au determinat domeniile de stabilitate ale diverselor tipuri de cristale.

În cursul experienţelor s-au urmărit aspectul şi compoziţia oxizilor pămînturilor rare topiţi în cuptorul solar şi răciţi lent sau prin călire. S-a constatat că adaosul de CaO şi SrO determină formarea unor soluţii solide cu diverşi sescvioxizi studiaţi şi — la anumite concentraţii — apariţia unor noi structuri cristaline.

Foex, M. Z. Anorg. Allgem. Chem., **337**, nr. 5–6, iun. 1965, p. 313–324.

Influenţa îmbogăţirii aerului cu oxigen asupra vitezei de distilare a zincului şi plumbului din zgure (încercări industriale). S-au efectuat încercări industriale pentru ridicarea randamentului procesului fiuming aplicat la zgure plumbo-zincoase prin mărirea conţinutului de oxigen din aer. Pe baza datelor experimentale a fost dedusă o relaţie care exprimă variaţia duratei procesului fiuming în funcţie de concentraţia oxigenului în aerul introdus în cuptor. Rezultate optime se obţin folosind o concentraţie de 30–32% O_2 în aer.

Ciumarev, V. M., Okunev, A. I., Doncenko, P. A. şi Kostin, I. E. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 41–46.

Extracţia molibdenului din soluţiile de sulfaţi cu amine alifatice terţiare. I. S-a cercetat extragerea molibdenului din soluţiile de sulfaţi cu ajutorul tri-*n*-octilaminei şi cu un amestec de amine terţiare obţinute prin alchilarea aminelor primare şi secundare C_{10}–C_{12}, stabilindu-se condiţiile optime de extracţie. Au fost trasate izotermele de extracţie pentru concentraţii de molibden în soluţia iniţială cuprinse între 0,1 şi 20 g/l. Coeficientul de extractibilitate prezintă un maximum la $pH = 2–4$ şi scade întrucîtva cu creşterea concentraţiei de sulfaţi, azotaţi sau cloruri în soluţie.

Golinski, M. şi Korpak, W. Przemysl Chem., **44**, nr. 6, iun. 1965, p. 312–315.

Extracţia cantităţilor mici de zirconiu cu o soluţie benzenică de acizi graşi

Kyrs, M., Jedinakova, V. şi Caletka, R. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 2 179–2 186.

Extracţia seleniului şi telurului

Timofeeva, V. K. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 74–75.

RADIOCHIMIE

Oxidarea cu radiaţii a *p*-xilenului sensibilizat cu compuşi organici cu brom. Oxidarea *p*-xilenului cu oxigen, sub acţiunea radiaţiei gamma a cobaltului-60 (sursă de 230 curie) la 250°C este accelerată în prezenţa unor compuşi organici cu brom. Cel mai eficient sensibilizator este tetrabromura de carbon. Viteza de absorbţie a oxigenului se accelerează pînă la o oxidare de circa 2% şi apoi scade. Cinetica procesului corespunde unui mecanism în care autofrînarea şi oxidarea postiradierii rezultă din reacţia $ROOH + HBr \rightarrow \rightarrow RO\cdot + H_2O + Br$, dintre hidroperoxidul şi acidul bromhidric formaţi ca intermediari.

Verdin, D., Hyde, S. M. şi Neighbour, F. J. Phys. Chem., **69**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 992–2 000.

Iradierea cu neutroni a sitelor moleculare Linde 13 X. Se iradiază cu neutroni rapizi site moleculare Linde 13 X, folosindu-se absorbţia argonului la 90°K, pentru punerea în evidenţă a efectelor. La doze de $6{,}2 \cdot 10^{17}$ neutroni/cm² apar modificări, distrugerea reţelei avînd loc la 7.10^{19} neutroni/cm². Se observă o radioactivitate îndelungată, datorită, probabil, ^{86}Rb şi ^{134}Cs. Prin absorbţia kriptonului la $+25 \ldots -150$°C, difracţie de raze X şi măsurători de densitate se observă o contracţie iniţială a reţelei pe măsura creşterii dozei.

Scăderea în capacitatea de absorbţie care rezultă din această contracţie a reţelei nu duce totuşi la schimbări ale proprietăţilor termodinamice ale fazei absorbite chiar la 13% scădere a capacităţii, ca urmare a structurilor foarte deschise. Fiind foarte rezistenţi la neutroni rapizi, zeoliţii sintetici pot fi utili ca absorbanţi de gaz sau schimbători de ioni sub fluxuri înalte de radiaţii.

Rees, L. V. C. şi Williams, C. J. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 7, (511), iul. 1965, p. 1 481–1 491.

Perspectivele folosirii radiaţiilor nucleare în cataliză

Ciborwski, S. Wiadomosci Chem. **19**, nr. 7, iul. 1965, p. 511–521.

Experimentări de utilizare a atomilor marcaţi pentru cercetarea stabilităţii chimice a materialelor plastice organice

Winnicki, R. Przemysl. Chem., **44**, nr. 7, iul. 1965, p. 391–393.

CHIMIE ORGANICĂ

Formarea şi proprietăţile dialilzincului. Se descriu două sinteze ale dialilzincului:

1) prin reacţia bromurii de alilmagneziu cu clorură de zinc anhidră în eter, urmată de extracţie cu izooctan, din care la concentrare se separă cristale de dialilzinc, cu randament 30%;

2) prin reacţia directă a trialilborului cu dimetilzinc, cu randament cantitativ. Operaţiile se fac în azot şi cu dizolvanţi riguros purificaţi.

Dialilzincul se prezintă ca cristale galbene, sensibile la aer, topindu-se cu descompunere la 84°C şi sublimînd la 50°C în vid înaintat. Substanţa este puţin solubilă în hidrocarburi, dar solubilă în eter, tetrahidrofuran şi dioxan. Dialilzincul reacţionează violent cu oxigenul atmosferic şi cu apa, dînd hidroxid de zinc şi propilenă. Cu bioxid de carbon reacţionează mai lent în eter, ducînd la sarea de zinc a alcoolului vinilacetic. Se dau spectrele IR şi de rezonanţă magnetică protonică.

Theele, K. H. şi Zdunneck, P. J. Organometal. Chem., **4**, nr. 1, iul. 1965, p. 10–17.

Aminoacizi şi peptide. III. **Amonoliza intramoleculară a legăturilor aminice în derivaţii acidului α,β-diaminobutiric, α,β-diaminopropionic şi a ornitinei.** Acizii N^{α}-pelargonil- şi N^{γ}-pelargonil-α,γ-diaminobutirici suferă o transpoziţie aciclică reversibilă în soluţie alcalină sau acidă. Acelaşi fenomen se constată în soluţia alcalină la derivaţii N^{α}- şi N^{ω}-glicilici ai acizilor α,γ-diaminobutiric şi α,β-diaminopropionic, dar nu şi la cei ai ornitinei.

Amidele, inclusiv peptidele acidului α,γ-diaminobutiric şi ornitinei, suferă în mediu amoniacal o amonoliză intramoleculară, cu formarea 3-amino-2-pirolidonei, respectiv 3-amino-2-piperidonei.

S-au studiat o serie de noi derivaţi (inclusiv peptide) ai acidului α,γ-diaminobutiric şi ornitinei, necesari pentru cercetările descrise.

Poduška, K., Katrukha, G. S., Silaev, A. B. şi Rudinger, J. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 2 410–2 433.

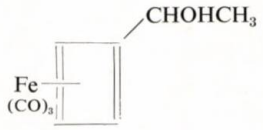
Reacţia compuşilor organolitici cu bioxid de siliciu. Sub acţiunea soluţiilor eterice de alchil- sau aril-litiu asupra bioxidului de siliciu fin dispers se formează compuşi organosilicici. Astfel, sub acţiunea fenil-litiului, se izolează (corespunzînd la circa 30–40 mg SiO_2/g) tetrafenilsilan, trifenilsilanol, difenilsilandiol, polimeri; de la *n*-butillitiu se izolează hexa-*n*-butilciclotrisiloxan, octa-*n*-butilciclotetrasiloxan şi polimeri. Reacţia se întrerupe cînd suprafaţa particulelor de SiO_2 se acoperă cu grupe organice şi grupe $-Si-O-Li^{+}$. Se reţin pe suprafaţă 40–100 mval grupe fenil sau butil pe 100 g SiO_2, obţinîndu-se silicagel hidrofob.

Boehm, H. P., Schneider, M. şi Wistuba, H. Angew. Chem., **77**, nr. 14, iul. 1965, p. 622–623.

Combinații ale hidrocarburilor aromatice cu aluminiul. Sodiul reacționează cu trietilaluminiul la 20—30°C în tetrahidrofuran, în prezență de naftalină, obținîndu-se în cazul unei anumite proporții între reactanți o soluție galben-brună, din care precipită cristale galbene de dietilaluminiu-naftalin-sodiu, sub formă de aduct cu tetrahidrofuran, cu un randament de aproximativ 75%. Se formează concomitent și tetraetilaluminatul de sodiu. Cu litiu sau potasiu se obțin aceleași produse.
La 60—80°C aductul arătat se descompune cu formare de dietilaluminiu-naftalin-sodiu ca atare, care reacționează cu clorura de dietilaluminiu, pentru a forma bis-(dietilaluminiu)-naftalina. În mediu de tetrahidrofuran aceasta formează la rîndul ei aductul ditetrahidrofuranic respectiv.

Lehmkuhl, H. Angew. Chem., 77, nr. 14, iul. 1965, p. 623.

Ciclobutadien-fiertricarbonilul — un nou sistem aromatic. Într-o lucrare recentă s-a descris prepararea complexului stabil al ciclobutadienei cu tricarbonilul de fier. Se redau o serie de date care atestă caracterul aromatic al acestui complex, dintre care reacțiile de substituție nucleofilă, care au drept rezultat apariția unei serii de noi complecși ai ciclobutadienei, sînt cele mai caracteristice. Astfel, pe baza reacției cu clorura de acetil și clorura de aluminiu în mediu de sulfură de carbon se obține complexul acetil al ciclobutadienfiertricarbonului, iar prin formilarea acestuia cu $POCl_3$ și *N*-metilformanilida se obține complexul ciclobutadiencarboxaldehidei. Cu bromura de metilmagneziu această aldehidă dă alcoolul secundar:



Clormetilarea complexului inițial duce la apariția clormetil-ciclobutadienfiertricarbonilului, pe cînd în prezența formaldehidei și dimetilaminei în mediu de acid acetic se obține derivatul *N*-dimetilaminometilic.
Spectrele RMN ale acestor complecși sînt în deplină concordanță cu structurile descrise și arată clar echivalența celor doi atomi de hidrogen adiacenți substituentului introdus.

Fitzpatrick, J. D., Watts, L., Emerson, G. F. și Pettit, R. J. Am. Chem. Soc., 87, nr. 14, iul. 1965, p. 3 254—3 255.

Mecanismul reducerii acidului maleic cu ioni de crom bivalent. Se cunoaște reducerea legăturii duble C=C și C=O cu ioni de crom sau vanadiu bivalent în mediu de acid, amoniac și etanol. Pe baza acestor reacții se obțin fie produși monomoleculari prin transferul a doi electroni, fie produși bimoleculari prin dimerizarea radicalilor liberi formați prin transferul unui singur electron.
Prin încălzire cu un exces de ioni de crom bivalent acizii maleic și fumaric se transformă în acid succinic.
S-au efectuat un studiu sistematic al acestei reacții, precum și cel al reducerii esterilor etilici ai acestor acizi în medii acide. Pe baza datelor spectrofotometrice, cromatografice și cinetice se discută mecanismul acestor reacții.

Malliaris, A., Katakis, D. J. Am. Chem. Soc., 87, nr. 14, iul. 1965, p. 3 077—3 080.

Epoxidarea directă a olefinelor. II. Butena-1 și butena-2. Un studiu precedent a arătat că oxidarea ciclooctenei-*cis* în fază lichidă cu oxigen molecular duce la formarea preferențială de epoxi-1,2-ciclooctenă. Mecanismul radicalic propus pentru această reacție a fost confirmat în prezenta lucrare, în care sînt supuse oxidării butena-1 și butena-2.
S-a stabilit că autooxidarea acestor două olefine izomere cu oxigen molecular are loc în două direcții paralele, cu apariția unor radicali peroxidici, conducînd, respectiv, la un epoxid și un hidroperoxid.
S-a putut preciza acțiunea radicalilor alcoxil asupra legăturii duble a acestor olefine, identificîndu-se totodată o serie de produși secundari de scindare și de transpoziție. Rolul aldehidelor care apar în mediul de reacție a putut fi dovedit prin studiul evoluției stereoselectivității reacției de epoxidare a butenei-2 *cis* și *trans*. Este interesant de remarcat faptul că, în cazul unor conversii mici, acțiunea epoxidantă a radicalilor peroxidici nu este stereospecifică.

Serée de Roche, I. Bull. Soc. Chim. France, nr. 7, iul. 1965, p. 1 979—1 985.

Formarea hidrazinei în radioliza amoniacului lichid prin fragmente de fisiune. Se examinează randamentul formării hidrazinei în raport cu doza totală de radiații emisă de fragmente de fisiune. Experiențele au fost făcute într-un reactor nuclear, unde fragmentele de fisiune au fost produse prin bombardarea uraniului-235 cu neutroni termici. Rezultatul cel mai important al cercetărilor constă în faptul că s-au putut obține valori mari G pentru hidrazină, dar numai pentru doze totale de energie relativ mici. La cea mai mică doză întrebuințată s-a obținut 1 mol hidrazină/100 eV, dar s-a observat că G (N_2H_4) scade rapid cu mărirea dozei de radiații și se apropie de o valoare de aproximativ 0,1. Aceste rezultate sînt în concordanță cu postulatele stabilite pentru a explica distrucția hidrazinei.
Este important de stabilit efectul impactului direct al fragmentelor de fisiune asupra amoniacului lichid atît din punct de vedere teoretic, cît și practic. S-a constatat că descompunerea datorită acțiunii fragmentelor de fisiune este mai mare decît aceea datorită radiațiilor de reactor, fapt care a și fost demonstrat experimental de lucrările unor cercetători.
Se explică descreșterea G (N_2H_4) cu creșterea dozei de radiații fie plecînd de la ideea că hidrazina se formează din recombinarea radicalilor NH_2, adică:

$$2NH_2^{\cdot} \rightarrow N_2H_4^{\cdot},$$

fie considerînd că la creșterea dozei de radiații atît hidrazina cît și radicalii inițiali NH_2 participă la reacții de inversiune de reapariția amoniacului sau de formarea hidrogenului sau a azotului.
O reacție posibilă ar fi:

$$H^{\cdot} + NH_2^{\cdot} \rightarrow NH_3^{\cdot}$$

Cercetătorii care au studiat radioliza amoniacului în fază gazoasă cu bombardament de deuteroni la 2MeV consideră că hidrazina ar intra într-un proces de distrucție la atacul hidrogenului atomic, adică:

$$H^{\cdot} + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3^{\cdot} + H_2$$
$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3$$

sau:

$$H^{\cdot} + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2$$

White, E. R. Intern. J. App. Radiation and Isotops, 16, nr. 7, iul.1965, p. 419—424.

Ciclobutadiena

Watts, L., Fitzpatrick, J. D. și Pettit, R. J. Am. Chem. Soc., 87, nr. 14, iul. 1965, p. 3 253—3 254.

Amidarea esterilor cu amide în prezența ionului de metoxid

Allred, E. L. și Hurwitz, M. D. J. Org. Chem., 30, nr. 7, iul. 1965, p. 2 376—2 381.

Formarea hidrocarburilor ciclice la descompunerea unor combinații organice ale aluminiului

Zaharkin, L. I. și Savina, L. A. J. Obsc. Him., 35, nr. 7, iul. 1965, p. 1 142—1 146.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Reacțiile secundare în procesul de oxosinteză. Oxosinteza, realizată pe materii prime olefinice (etilenă, propilenă, butilene, diverse fracțiuni de benzine și parafine de cracare termică etc.) și catalizată de carbonilii de cobalt dizolvați în mediul de reacție lichid, constituie un procedeu industrial modern de obținere a aldehidelor, acizilor, alcoolilor mono- și polihidroxilici. Au fost studiate diversele reacții secundare care au loc în condițiile formării și descompunerii termice a carbonililor. S-a constatat că în procesul de descompunere termică a carbonililor de cobalt, 60—70% din

CO conținut în carbonili și dizolvat în produs participă la reacția de carbonilare. S-a urmărit, de asemenea, influența concentrației inițiale a carbonililor asupra hidrogenării aldehidelor C_5-C_7. S-a observat că la un conținut de carbonili de 0,2—0,3% (adoptat în proiectele instalațiilor industriale) nu are loc practic hidrogenarea aldehidelor.

Kriukin, D. P., Rudkovski, D. M. și Trifel, A. G. Him. i Tehnol. Topliv i Massel, **10**, nr. 7, iul. 1965, p. 8—11.

Prelucrarea produsului oxidat la fabricarea acizilor grași sintetici fără utilizarea alcaliilor și a acidului sulfuric

Moșkin, P. A., Rapoport, I. B. și Soskin, M. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 7, iul. 1965, p. 27—32.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Piroliza, hidrogenarea, cromatografia de gaz-lichid a poli-α-olefinelor. Analiza prin cromatografie de gaz-lichid a produselor volatile ale pirolizei polimerilor poate oferi informații asupra naturii, analizei cantitative, structurii moleculare a polimerilor și copolimerilor, precum și asupra mecanismului degradării lor termice. S-a făcut analiza cromatografică (16,7% Apiezon L pe cărămidă, gaz purtător hidrogen, $t = 90-170°C$) a produselor volatile ale pirolizei unei probe de 0,4 mg polimer așezate pe o sîrmă de Nicrom, încălzită sub 1 s la circa 500°C. S-au analizat polietilenă, polipropenă, cauciuc natural hidrogenat, poli-1-butenă, poliizobutilenă, poli-3-metil-1-butenă, polistiren și poli-α-metilstiren. Reacția de depolimerizare la piroliză crește cu ramificarea, dar nu depinde de mărimea catenelor laterale. Această reacție predomină față de transferul de hidrogen în absența atomilor de hidrogen terțiar. Cu mărirea catenelor laterale, cresc reacțiile lor de scindare. Transferul intramolecular de hidrogen are un rol important; el are loc în special cu hidrogenul celui de-al cincilea atom de carbon.

Van Schooten, J. și Evenhuis, J. K. Polymer, **6**, nr. 7, iul. 1965, p. 343—359.

Polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor cu sisteme catalitice cu trei componente. În timp ce amestecuri de halogenuri de alchilaluminiu și halogenuri de metale tranziționale, ca $TiCl_3$, nu au activitate catalitică stereospecifică la polimerizarea α-olefinelor, adăugarea unei a treia componente duce la catalizatori cu cea mai înaltă stereospecificitate cunoscută. A treia componentă derivă de la elemente cu caracter puternic ligand (N, O, P): dibutileter, tributilamină, triamidă hexametilfosforică, dibutilsulfură, 1-iodbutan, tributilfosfine. Stereospecificitatea și activitatea catalizatorilor cu trei componente depind de raportul celei de-a treia componente la dihalogenura de alchilaluminiu; stereospecificitatea și activitatea optimă se obțin de obicei la raporturi 0,5—0,7 și sînt influențate de natura atomilor de halogen (J, Cl), în timp ce grupările alchil influențează doar activitatea maximă la etil. Catalizatorul cel mai stereospecific este $C_2H_5AlJ_2$ (triamida hexametilfosforică) — $TiCl_3$ (3,33-2,0-3,33 mmoli), care, la 70°C și 3 at, în 2:3 benzen-heptan, dă polipropilenă, 99,2% insolubilă în metilizobutilcetonă; activitatea sa este însă doar 84% din cea a sistemului cu $C_2H_5AlCl_2$, iar polimerul are viscozitate intrinsecă cu 20% mai redusă. Catalizatorii cu trei componente au 45—80% din activitatea sistemelor $(C_2H_5)_2AlX-TiCl_3$.

Coover, H. W. jr. și Joyner, F. B. J. Polymer Sci., A3, nr. 7, iul. 1965, p. 2 407—2 424.

Polimerizarea cationică stereospecifică a eterului *t*-butilvinilic. Se studiază polimerizarea stereospecifică a eterului *t*-butilvinilic în dizolvanți polari și nepolari și influența celorlalte condiții de reacție asupra stereospecificității polimerului. Structura sterică a eterului polibutilvinilic a fost analizată pe baza spectrelor IR ale polimerului cît și a celor ale polivinil alcoolului obținut din acesta.
S-a constatat că fracțiunea sindiotactică în polimerul studiat crește cu polaritatea dizolvantului în cazul polimerizării la temperaturi joase. Drept dizolvanți nepolari au fost folosiți *n*-hexanul și toluenul, iar clorura de metilen, nitroetanul și nitrobenzenul ca dizolvanți polari. Rezultatele optime în ceea ce privește caracterul sindiotactic al polimerului au fost obținute cu clorura de metilen, care conține cantități mici de nitroderivați.

Eteratul de trifluorură de bor are tendința de a iniția ambele polimerizări, furnizînd atît structuri izotactice, cît și sindiotactice, iar o creștere a temperaturii de polimerizare duce la formarea de specii atactice.

Higashimura, Suzuoki, K. și Okamura, S. Makromol. Chem., **86**, aug. 1965, p. 259—270.

Formarea radicalilor liberi în polimeri sub acțiunea oxigenului. În scopul lămuririi rolului oxigenului și al luminii în fenomenul de îmbătrînire a polimerilor s-a efectuat un studiu al influenței acestor doi factori asupra apariției de radicali liberi în lanțul polimer.
Experiențele au fost efectuate la temperatura azotului lichid, iar apariția radicalilor liberi decelată prin metoda rezonanței magnetice electronice (RME). Astfel, s-a stabilit că în prezență de oxigen și sub influența luminii ultraviolete ($\lambda < 3\,000$ Å) are loc o formare intensă de radicali liberi într-o serie de polimeri ce conțin hidrogen: polietilenă, polipropilenă, poliizobutilenă, poliacetat de vinil, polimetacrilat de metil, cauciuc natural etc.
Mecanismul apariției radicalilor liberi în aceste condiții prevede activarea oxigenului molecular sub influența luminii ultraviolete, care se combină cu hidrogenul macromoleculei, formînd, într-o primă etapă, un radical alchil și un hidroxil; ultimul fiind foarte activ reușește să adiționeze un alt atom de hidrogen, formînd astfel un al doilea radical.

Milinciuk, V. K. Visokomolekul. Soedin, **7**, nr, 7,1965, p. 1 293.

Rolul apei în procesul de sinteză a poliuretanilor pe bază de poliesteri. Se studiază influența apei asupra reacțiilor care au loc la sinteza poliuretanilor obținuți din poliesteri (de exemplu polidietilenadipat) și 2,4-toluilen-2,4-diizocianat, cu ajutorul atomilor marcați (T_2O și diizocianatditolil-uree). Cantitățile de apă introduse în mediul de reacție nu depășesc 2% în raport cu poliesterul folosit, sintezele efectuîndu-se la diferite temperaturi și timpi de reacție. S-au determinat activitățile polimerilor astfel obținuți și conversia 2,4-toluilen-2,4-diizocianatului.
Se constată că apa reacționează în primul rînd în anumite condiții cu diizocianatul monomer, cu formare de uree substituită. Într-o etapă următoare, grupele imino ale acesteia din urmă reacționează cu grupele NCO ale catenei polimere, ceea ce duce la apariția grupelor izocianat în catenele laterale.
Se propune de asemenea un mecanism de formare a unor structuri tridimensionale care apar la păstrarea poliuretanilor în contact cu aerul.

Sokolov, V. N., Rappoport, L. I., Poddubnîi, I. I. și Apuhtina, N. P. Visokomolekul. Soedin, 7, nr. 7, 1965, p. 1 258—1 263.

Policondensarea la limita de fază a biclorurii bisulfurice cu unii alcooli, fenoli, amide și amine polifuncționale. Au fost preparate și cercetate noi produse de policondensare între S_2Cl_2 și alcooli, fenoli, amide și amine polifuncționale. S-au studiat influența temperaturii asupra randamentului în rășini polisulfurice, precum și proprietățile acestor produse. Noile rășini sînt pulberi cu miros neplăcut și cu proprietăți mecanice oarecum similare tiocolilor. Ele prezintă bune proprietăți electrice, sînt insolubile în dizolvanții organici tipici și rezistenți față de acid clorhidric și alcalii, unii chiar față de acid sulfuric. Pe baza spectrelor de absorbție în IR și a determinării conținutului în sulf s-au stabilit structurile rășinilor polisulfurice.
Proprietățile lor permit prevederea folosirii lor în practică.

Tokarzewski, K. și Szymik, Z. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 7, iul. 1965, p. 387—389.

Copolimerizarea cationică a stirenului și α-metilstirenului în bioxid de sulf lichid. S-au studiat copolimerizările stirenului și α-metilstirenului în bioxid de sulf lichid, la —40°C, folosind eteratul de trifluorură de bor drept catalizator. Rezultatele obținute sînt comparate cu cele obținute la copolimerizări similare în clorura de metilen, la —20°C.
Pentru identificarea unităților de monomer în catena copolimerului s-a folosit spectrometria RMN. S-au studiat valorile raporturilor de reactivitate a monomerului r_1 și r_2 ca fiind 0—0,1 și peste 20 în bioxid de sulf lichid, respectiv 0,2—0,3 și 12 ± 2 în clorură de metilen.
Pe baza comparației absorbției dubletului de fenil cu absorbția singletului de fenil s-a stabilit repartiția unității de stiren între două unități de α-metilstiren. S-a calculat proporția de stiren

prins în structura sandviș. Valoarea S mol % (care indică proporția secvențelor de stiren) este aproximativ zero în bioxid de sulf lichid. Acest fapt concordă cu valoarea mare pentru r_2. Se mai discută cauza naturii nealternative a copolimerizării în bioxid de sulf lichid.

Iino, M. și Tokura, N. Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 094–1 098.

Fracționarea polidienelor prin cromatografie de precipitare

Polaček, J., Kössler, I. și Vodehnal, J. J. Polymer Sci., A3, nr. 7, iul. 1965, p. 2 511–2 526.

Procesele de relaxare moleculară care au loc în amestecuri de polimeri asemănători cauciucului

Bartenert, G. M. și Selenert, J. W. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 7, iul. 1965, p. 395–397.

Entropia de stereoregularitate la polimerizarea aldehidelor

North, A. M. și Richardson, D. Polymer, **6**, nr. 6, iun. 1965, p. 333–338.

Copolimerizarea cationică a β-propiolactonei cu stiren

Tsuda, T. și Yamashita, Y. Makromol. Chem., **86**, aug. 1965, p. 304–308.

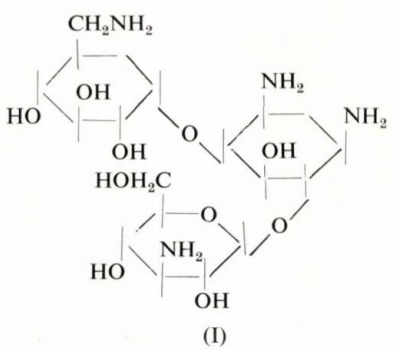
MEDICAMENTE

Sinteza de citostatice potențiale. III. 4-Brombutileteri ai aminoalcoolilor. Se sintetizează 4-brombutileteri ai unor aminoalcooli $R{-}N(CH_2)_n{-}O{-}(CH_2)_4Br_2$ prin reacția cloralchilaminelor cu 1,4-butandioxid de sodiu urmată de tratare cu PBr_3. Se descrie obținerea bis-[2-(4-hidroxibutoxi)alchil]-aminelor (alchil = etil, propil) *N*-substituite cu metil, etil, alil, ciclohexil, benzil, fenil, obținute cu randament de 60–80% și a bromhidraților bis-2-(4-brombutoxi)alchilaminelor corespunzătoare, cu randamente de 50–60%. Reacția asemănătoare a *N,N*-dietil-*N,N*-bis(2-cloretil)-etilendiaminei cu butandioxid de sodiu duce la o ciclizare intramoleculară, cu formarea sării de piperaziniu corespunzătoare.

Sieber, G. și Ulbricht, I. J. Prakt. Chem., **4**, 29, nr. 1–2, iul. 1965, p. 43–50.

Studii asupra antibioticelor și substanțelor derivate. XXI. Sinteza dezoxi- și clordezoxiderivaților kanamicinei. În cadrul cercetărilor referitoare la efectul unor modificări structurale ale kanamicinei asupra activității antibacteriale, s-au experimentat o serie de derivați ai acestui antibiotic.

Kanamicina (I) conține șapte grupe hidroxil alcoolice, dintre care una este primară, iar restul sînt secundare:



(I)

Sinteza prezentă s-a bazat pe diferența între arilsulfonarea grupelor hidroxil alcoolice primare și secundare.

Dezoxikanamicina a fost sintetizată în patru etape: kanamicină → tetra-*N*-carbobenzoxikanamicină → tetra-*N*-carbobenzoxikanamicină → tetra-*N*-carbobenzoxi-mono-*O*-tosilkanamicină (sau nasil-derivatul corespunzător) → tetra-*N*-carbobenzoxidezoxiiodkanamicină → dezoxikanamicină. Nasil-derivatul a fost transformat, prin intermediul tetra-*N*-carbobenzoxiclordezoxikanamicinei, în clordezoxikanamicină.

Prin hidroliza acidă a clordezoxikanamicinei s-a obținut clorhidratul 6-O-(3-amino-6-cloro-3,6-didezoxi-α-*D*-glucozil)-dezoxistreptaminei.

Clordezoxikanamicina poate fi obținută și prin hidrogenoliza tetra-*N*-carbobenzoxibromdezoxikanamicinei.

Atît dezoxikanamicina cît și clordezoxikanamicina prezintă o intensă activitate antibacterială, și spectrele lor antibiotice sînt similare spectrului kanamicinei.

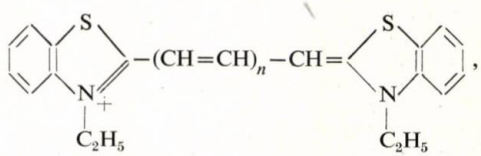
Tsuchiya, T. și Umezawa, S. Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 181–1 186.

Anisomycină. Determinarea structurii și stereochimiei anisomycinei

Beereboom, J. J., Butler, K., Pennington, F. C. și Solomons, I. A. J. Org. Chem., **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 2 334–2 341.

COLORANȚI

Starea dimerică a coloranților cianinici. Coloranți din seria 3,3′-dietiltiocianinică:



dimerizează în anumite intervale de concentrații în soluții apoase, conformîndu-se pentru echilibrul monomer-dimer legii acțiunii maselor. La concentrații mai înalte, curba de absorbție nu mai trece prin punctele isosbestice caracteristice echilibrului monomer-dimer, maximul dimer se lărgește și se deplasează spre lungimi de undă mai mici și apare o nouă bandă hipsocromă maximului dimeric, atribuită unui polimer de o complexitate mai mare. Stabilitatea dimerului crește cu lungimea catenei. Monomerii sînt legați cu planele moleculare și cu cromoforii aproximativ paraleli. În soluții de anumite perechi de coloranți se formează și dimeri micști.

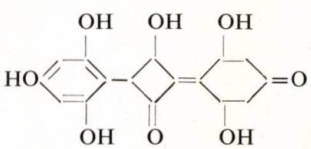
West, W. și Pearce, S. J. Phys. Chem., **69**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 895–1 903.

Comportarea chimică și utilizările coloranților de sulf solubili în apă. Importanța coloranților de sulf, temporar diminuată datorită apariției coloranților de cadă, a coloranților direcți și a coloranților direcți posttratați cu sulfat de cupru, a început să crească din nou în ultimii ani, datorită elaborării coloranților de sulf solubili în apă, care prezintă avantajul de a fi mai ușor aplicați pe suportul textil, de a fi ieftini și rezistenți la acțiunea luminii și a apei. Se prezintă metodele de sinteză și proprietățile chimico-tinctoriale ale acestor coloranți, precum și agenții reducători cei mai adecvați (sulfhidratul de sodiu, ditionitul de sodiu, rongalita etc.); în încheiere se discută aplicarea acestor coloranți pe fibrele celulozice și fixarea lor prin oxidare cu bicromat, apă oxigenată, perborat de sodiu sau aer.

Heid, Ch. Teintex, **30**, nr. 7, iul. 1965, p. 465–474.

Coloranți ciclotrimetinici din acidul Cuadrat. 1,2-Dihidroxiciclobutendiona (acidul Cuadrat) reacționează cu pirolii foarte reactivi, formînd produse de condensare din seria coloranților ciclotrimetinici. Pe baza sintezei lor și a spectrelor IR și UV se poate atribui acestor coloranți o structură de betaină.

Deoarece fenolii prezintă reactivitate asemănătoare cu cea a pirolilor, s-a încercat, de asemenea, condensarea 1,2-dihidroxiciclobutendionei cu fluoroglucina, obținîndu-se pe această cale un alt colorant de culoare roșie-violetă, frumos cristalizat căruia i se poate atribui structura:



Se redă modul de lucru pentru sinteza colorantului ...,4-dimetil-pirol și 1,2-dihidroxiciclobutendionă luați în ...orție molară de 2:1, în mediu de etanol la 70°C. Sinteza ... poate realiza,

de asemenea, la temperatura obișnuită în prezența unor cantități catalitice de acid percloric.

Treibs, A. și Iacob, K. Angew. Chem. 77, nr. 15, aug. 1965, p. 680–681.

O nouă metodă de obținere a acidului 2-amino-4-trifluormetilbenzoic. Acidul 2-amino-4-trifluormetilbenzoic este materia primă de bază pentru sinteza unei serii întregi de coloranți de cuvă de culoare albastră și violetă, care se caracterizează printr-o deosebită rezistență la lumină și la acțiunea halogenilor.
Noua metodă de sinteză propusă se bazează pe hidroliza 2-amino-1,4-bis-(trifluormetil)-benzenului cu hidroxizi alcalini, în mediu de alcool. Reacția se poate efectua la presiune normală, în mediu de alcooli cu punct de fierbere ridicat, obținîndu-se astfel randamente foarte bune în acid 2-amino-4-trifluormetilbenzoic.
2-Amino-1,4-bis-(trifluormetil)-benzenul se obține după procedeul cunoscut din *p*-xilen prin clorurarea acestuia în prezență de peroxid de benzoil, urotropină și tetraclorură de carbon, tratarea 1,4-bis-(triclormetil)-benzenului astfel obținut cu HF anhidru (exces 50%), nitrarea derivatului fluorurat și reducerea la 2-amino-1,4-bis-(trifluormetil)-benzen cu fier și acid clorhidric.

Jagupolski, L. M., Șein, S. M., Krasnoselskaia, M. I. și Solodușenkov, S. N. J. Obsc. Him., 35, nr. 7, iul. 1965, p. 1 261–1 263.

COROZIUNE

Frînarea dizolvării oțelului în acid azotic cu un inhibitor de coroziune din deșeurile producției cocsochimice. Inhibitorul de coroziune KX-2 manifestă o înaltă acțiune protectoare în soluții de acid azotic de concentrații pînă la 10% pentru oțelurile cu conținut mediu și scăzut de carbon. El acționează în special asupra procesului catodic și reduce energia efectivă de activare a procesului de dizolvare a oțelului în amestec de acid azotic și acid clorhidric. KX-2 poate fi recomandat ca inhibitor al coroziunii pentru curățarea depunerilor din schimbătoarele de căldură din uzinele cocsochimice, cu amestec de acid azotic și acid clorhidric (2,5% HNO_3, 2,5% HCl). Inhibitorul KX-2 poate fi obținut prin evaporarea apelor de gudroane din uzinele cocsochimice, cu recuperare de căldură.

Cen, N. G. și Gherasiutina, L. I. Ukr. Him. J., 31, nr. 7, iul. 1965, p. 724–729.

Prevenirea coroziunii în lichide hidraulice pe bază de glicerină — apă. Un amestec format din 0,2% azotat de sodiu și 0,8% fosfat disodic hidratat în glicerină 40% previne corodarea oțelului și cuprului pe un interval de *p*H mult mai mare decît fiecare inhibitor individual. Într-o încercare de laborator foarte severă (35 at oxigen la 96°C) această combinație s-a dovedit superioară amestecurilor fosfat de trietanolamină — mercaptobenztiazol de sodiu și benzoat de sodiu — azotat de sodiu. Concentrații peste 100 p.p.m. de fungicidul diclorofen reduc proprietățile de prevenire a coroziunii. Folosirea etilenglicolului în loc de glicerină ridică și mai mult calitatea lichidului.

Wyllie, D. și Morgan, A. W. J. Appl. Chem., 15, nr. 7, iul. 1965, p. 289–295.

Proprietățile magnetice și rtarea la coroziune a depunerilor neelectrolitice subțiri P-P. Depunerile subțiri de Co–P au fost obținute prin de[illegible] chimice din două tipuri de băi: pe bază de sulfat stud[illegible] și de clorură de cobalt, în prezență de fosfați. S-au a pel[illegible]acteristicile magnetice și comportarea la coroziune grosime[illegible] la Co–P în funcție de grosimea acestora. La o maximă, [illegible]00 Å, peliculele au prezentat o putere coercitivă proporți[illegible]orca 1 000 Oersted. Rezistența la coroziune scade deș[illegible]te că cre[illegible] puterea 2/3 a grosimii filmului, ceea ce dovedește că structura grosimii peliculelor este însoțită de apariția unei structuri [illegible]staline mai puțin compacte.

Judge, J. S., Morrison, J. R., Speliotis, D. E. și Bate, G. J. Electrochem. Soc., 112, nr. 7, iul. 1965, p. 681–684.

Coroziunea fierului, nichelului, cuprului și aluminiului în dizolvanți organici cu conținut scăzut de acizi minerali. Cercetarea experimentală a coroziunii unor metale în dizolvanți organici anhidri acidulați, urmată de trasarea curbelor coroziune-timp, a dus la următoarele concluzii: viteza de coroziune crește pentru fier, nichel și cupru în soluțiile acidulate de etanol și în acetonă, care conține acid clorhidric; viteza de coroziune este mică în cazul nichelului și cuprului în acid acetic și sulfuric; într-o serie de cazuri, în sistemele care conțin drept dizolvant acetonă, nu au loc fenomene de coroziune, datorită formării pe metal a unui strat de protecție. Se dau tabele indicînd condițiile de coroziune pentru metalele cercetate în diferite sisteme dizolvant organic-acid.

Heitz, F. și v. Meysenburg, C. M. Werkstoffe Korrosion, 16, nr. 7, iul. 1965, p. 578–595.

Efectul tratamentului de suprafață asupra coroziunii oțelurilor inoxidabile în apă și abur de temperaturi ridicate

Berge, Ph. J. Electrochem. Soc., 112, nr. 7, iul. 1965, p. 670–674.

LACURI ȘI VOPSELE

Protecția contra coroziunii cu vopsele preparate din polietilenă clorsulfonată. Polietilena clorsulfonată poate folosi la fabricarea unor vopsele necesare unor scopuri speciale. Ea se prepară din polietilenă cu greutate moleculară medie; clorul și bioxidul de sulf sînt introduși concomitent în soluția de polietilenă în tetraclorură de carbon, în prezența unui inhibitor. Proprietățile polimerului depind de calitatea polietilenei, de gradul de clorurare și de numărul grupelor de clorură de sulfonil. Produsul este stabil la lumină și față de agenții chimici. Pentru reticularea vopselelor pe bază de polietilenă clorsulfonată se folosesc oxizi metalici polibazici sau săruri metalice ale unor acizi organici și acceleratori cu sulf folosiți uzual în industria cauciucului.
Sînt indicate aplicațiile unor vopsele protectoare pe bază de polietilenă clorsulfonată în cîteva sectoare industriale.

Székely, G. Plaste Kautschuk, 12, nr. 7, iul. 1965, p. 431–433.

Metodă rațională pentru controlul calității pigmenților albi. S-a elaborat o metodă de control cu care, printr-o singură pregătire de pastă, dintr-un pigment alb și un liant (alchidal de acid izoftalic, lipsit de dizolvant), și folosind o moară de frecat culori, se pot determina următoarele proprietăți optice ale sistemului pigment alb-liant: gradul de alb, nuanța, capacitatea de difuziune, diferența de difuziuni spectrale, capacitatea de acoperire, gradul de dispersie. Sînt descrise aparatura necesară, modul de lucru, evaluarea și reproductibilitatea rezultatelor obținute cu metoda propusă. Metoda poate fi aplicată la bioxid de titan (rutil și anatas), alb de titan, sulfură de zinc și litopon.

Rechmann, H. și Vial, F. Farbe Lack, 71, nr. 8, aug. 1965, p. 632–643.

AGENȚI DE SUPRAFAȚĂ

Produsele de condensare a acizilor grași din albumină — proprietăți și utilizări. Produsele de condensare a acizilor grași din albumină fac parte din categoria agenților de suprafață anionici, utilizați în industrie, pentru uz casnic și în cosmetică. Hidrolizatul de albumină folosit pentru condensare se obține prin hidroliza colagenului animal. Se prezintă principalele caracteristici fizico-chimice ale acestor preparate (viscozitate, stabilitate la agenți chimici, capacitate de spumare, capacitate de spălare etc.).
Preparatele au numeroase utilizări în cosmetică (pentru șampoane), în industria textilă (ca detergenți), în dermatologie și în uzul casnic (adaosuri în apa de baie).

Schuster, G., Modde, H. și Scheld, E. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 38, nr. 14, iul. 1965, p. 477–482.

Informaţii economice

În ultimii ani cererile mereu crescînde de clor au determinat acordarea unor sume importante pentru construirea de noi instalaţii de electroliză în majoritatea ţărilor industrializate. Consumul de hidroxid de sodiu rezultat în paralel necunoscînd acelaşi indice de creştere ca cel al clorului, o serie de experţi din străinătate au făcut un studiu de perspectivă cu privire la dezvoltarea industriei clorosodice pe plan mondial în următorii zece ani.

Producţia mondială de clor, estimată la nivelul anului 1965 la 12,3 mil. t, se apreciază că va atinge în anul 1975 27,5 mil. t, ceea ce reprezintă un indice de creştere mediu anual de 7,8%.

Principalii consumatori de clor, cu tendinţe de creştere a consumului în perspectivă, sînt: hidrocarburile clorurate, policlorura de vinil, tetraclorura de carbon, percloretilena, glicerina — prin clorurarea propilenei urmate de industria hîrtiei şi de sterilizarea apei. Dezvoltarea producţiei de clor în perspectivă va cunoaşte ritmuri diferite de la un continent la altul. Astfel, în America de Nord, în perioada 1965—1975 indicele de creştere al producţiei de clor, şi respectiv al consumului de clor, se prevede a fi de numai 6,1% pe an, adică cu 1,7% mai mic decît indicele mediu mondial. În această situaţie ponderea continentului nord-american în consumul mondial de clor se întrevede a scădea de la 47% în 1964 la 40% în anul 1975.

Pentru ţările din vestul Europei se întrevede în următorii zece ani un indice de creştere mediu anual de 8,3%, adică cu 0,5% mai mare decît indicele mediu mondial. Cel mai mare indice de creştere, şi anume de 9,8% anual, este prevăzut pentru următorii zece ani pentru ţările socialiste din Europa. Pentru Asia, în studiul menţionat se întrevede în aceeaşi perioadă un indice mediu anual de creştere de 7,6%.

Consumul de hidroxid de sodiu, pe plan mondial, în următorul deceniu, se întrevede că va creşte cu un indice mediu anual de numai 5,8%.

În această situaţie se întrevede un excedent de hidroxid de sodiu de ordinul a 300 000 t la nivelul anului 1970, care va putea creşte pînă la 2 mil. t la nivelul anului 1975, dacă nu vor apărea noi consumatori de hidroxid de sodiu.

Acest excedent se întrevede a fi diferit de la un continent la altul. Astfel, la nivelul anului 1975 excedentul de hidroxid de sodiu al Americii de Nord se estimează că va atinge 1,3 mil. t, cel al ţărilor din vestul Europei 1,78 mil. t, iar cel al Asiei circa 220 000 t. La nivelul aceluiaşi an se apreciază însă că ţările din America de Sud vor importa circa 1,2 mil. t hidroxid de sodiu.

Tendinţa de plasare a excedentului de hidroxid de sodiu electrolitic va crea dificultăţi şi perturbaţii şi în industria sodei amoniacale, o serie de consumatori importanţi de carbonat de sodiu începînd încă de acum să treacă pe hidroxid de sodiu. În această situaţie se află industria sticlei, a hîrtiei şi a aluminei.

Datorită acestor aspecte, care desigur diferă de la o ţară la alta, se întrevede o scădere a producţiei de hidroxid de sodiu prin caustificare. Mai mult, experţii întrevăd posibilitatea obţinerii carbonatului de sodiu din hidroxidul electrolitic şi bioxid de carbon, considerînd că instalaţia industrială pusă în funcţiune acum şapte ani la Freeport în S.U.A., la care din motive de conjunctură există un exces de bioxid de carbon foarte ieftin, nu va rămîne un caz izolat.

Creşterea producţiei de clor, la dinamica prevăzută în mod inerent, va determina alegerea tipului de celulă de electroliză.

Din acest punct de vedere trebuie subliniat că în prezent 65% din producţia mondială de clor este realizată cu celule cu catod de mercur.

Dintre acestea, celulele BASF construite în Europa de Lurgi şi Krebs par să prezinte unele avantaje în ceea ce priveşte consumul de energie electrică şi puritatea clorului şi a hidrogenului obţinut. Aceste celule sînt confecţionate dintr-o singură foaie de tablă relativ subţire cauciucată. Acest mod de construcţie permite o reglare uşoară a înclinaţiei celulei şi ca urmare obţinerea unei curgeri uniforme a filmului de mercur.

Celule de acest tip se construiesc pînă la o intensitate de 150 000 A, avînd o lungime de 25 m şi o lăţime de 1,8 m. Acoperirea celulelor prin cauciucare reduce la minimum impurificarea hidroxidului de sodiu. Anozii de grafit sînt montaţi cu ajutorul unor dispozitive care reglează în mod continuu distanţa optimă dintre aceştia şi stratul de mercur. Dezamalgamatorul aşezat sub celulă serveşte ca suport de rezistenţă pentru montajul acesteia, reducînd considerabil suprafaţa ocupată de fiecare celulă. Dezamalgamatorul este de asemenea cauciucat. El este subdivizat într-o serie de compartimente prin care apa necesară descompunerii amalgamului circulă în contracurent cu filmul de mercur.

Pentru recircularea mercurului la celulele de mare capacitate se folosesc pompe centrifugale. Zestrea de mercur a celulelor este de 54,5—56,5 kg.

Caracteristicile acestei celule sînt următoarele:

Intensitate maximă	150 000 A
Randament electrochimic	
— pentru clor	96%
— pentru hidroxid de sodiu şi hidrogen	97%
Consum de energie pe tona de clor	3 200 kWh
Pierderi de mercur pe tona de clor	0,17 kg
Consum de grafit pe tona de clor	2,6 kg
Consum de sare pe tona de clor	1 700 kg
Producţie de clor pe celulă şi zi	5 t
Puritatea clorului	98,9%
Puritatea hidrogenului	99,5%

Este probabil că în anii viitori creşterea producţiei de clor se va realiza cu ajutorul unor celule moderne de tipul celei descrise sau al altora care vor fi şi mai perfecţionate, în premisa în care alte procedee mai economice de obţinere a clorului nu vor fi industrializate. Din acest punct de vedere nu trebuie omis procedeul japonez de obţinere a clorului din clorura de amoniu rezultat la fabricarea sodei amoniacale a cărui industrializare ar putea lichida excedentul de hidroxid de sodiu prevăzut.

O altă cale de lichidare a acestui excedent îl poate constitui trecerea unor consumatori actuali mari de clor elementar pe acid clorhidric rezidual rezultat din clorurările substitutive organice.

Din acest punct de vedere, prezintă interes procedeul de oxiclorurare folosit în prezent la fabricarea dicloretilenei, dar care va putea fi utilizat în viitor pe scară largă şi la fabricarea clorurii de vinil, situaţie în care, o dată cu extinderea capacităţii de producţie a acesteia, nu vor mai fi necesare noi electrolize din care hidroxidul de sodiu rezultat să nu-şi găsească consumatori.

★

În R. P. Chineză se va construi o uzină pentru fabricarea fibrelor acrilice, care a fost contractată cu un grup de firme engleze. Valoarea furniturii este de circa 3 mil. lire. Livrarea instalaţiei va începe în anul 1966.

★

În R. P. Ungară, la Hajduszoloszlo, se construieşte o instalaţie pentru exploatarea gazelor naturale care cuprinde o staţie de uscare a gazelor prevăzută cu turnuri, precum şi o staţie de compresoare. Utilajul necesar acestor instalaţii va fi livrat de un grup de firme franceze.

★

În R. P. Bulgaria a început construirea unei uzine de fibre sintetice cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an. Această uzină este prevăzut să fie dată în funcţiune peste doi ani.

★

Cererile crescînde de îngrăşăminte azotoase din Norvegia au determinat recent construirea de noi capacităţi de producţie. Astfel, la Heroya se construiesc o unitate de gazeificare a petrolului, o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 130 000 t/an şi o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an. O a doua linie de amoniac cu o capacitate de producţie de 350 000 t/an urmează a fi pusă în funcţiune la sfîrşitul anului 1967.

★

R. P. Polonă a contractat achiziţionarea din R. F. Germană a unei instalaţii pentru separarea la temperaturi joase a gazelor provenite prin piroliză, cu o capacitate de producţie de 67 000 t/an etilenă de înaltă puritate, 41 500 t/an propilenă de înaltă puritate, precum şi hidrogen, etan şi metan. Hidrocarburile superioare rezultate în paralel prin hidroliză vor fi supuse hidrogenării într-o instalaţie comandată de asemenea din R. F. Germană, care va livra practic C4 liberă de acetilenă, olefine şi hidrocarburi aromatice lipsite de sulf.

★

Institutul ungar de cercetări pentru petrol şi gaze naturale de la Veszprem a elaborat o serie nouă de lubrifianţi rezistenţi la căldură. Această grupă se aplică în special la ungerea organelor în mişcare ale maşinilor textile supuse acţiunii căldurii şi agenţilor chimici. Unul dintre lubrifianţii realizaţi a fost experimentat într-o imprimerie textilă cu rezultate foarte bune. Denumit complex gras al acetatului de calciu, acest lubrifiant rezistent la căldură se apreciază că îşi va găsi utilizări şi în alte ramuri industriale.

★

În anul 1965 în Japonia s-au fabricat circa 220 000 t acid fosforic, din care cea mai mare parte a fost consumată de îngrăşămintele complexe ca şi de industria agenţilor de spălare. Cererile mereu crescînde de acid fosforic au determinat acordarea de noi investiţii pentru dezvoltarea producţiei de acid fosforic.

Astfel, instalaţia de acid fosforic de la Toyama îşi măreşte capacitatea de la 18 300 la 27 000 t/an. Pe acelaşi amplasament se preconizează construirea unei a doua instalaţii cu o capacitate de producţie de 36 000 t/an.
De asemenea, instalaţia de la Niihama, cu o capacitate de producţie de 19 400 t/an, se dublează. La Onahama se construieşte o instalaţie de 18 000 t/an. Anul acesta la Yokkaichi intră în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de producţie de 11 000 t/an.

★

Producţia de medicamente a Danemarcei este în continuă creştere. În anul 1964, 83% din aceasta a fost destinată exportului, care a crescut cu 19,3% în comparaţie cu anul 1963.
În ceea ce priveşte exportul de medicamente pe cap de locuitor şi an, în anul 1964 Danemarca ocupa locul doi pe plan mondial, primul loc fiind ocupat de Elveţia.
Creşterea producţiei pe principalele grupe de produse în perioada 1963—1964 a fost următoarea:

antibiotice	4,3%
insulină	7,3%
hormoni şi produse opoterapice	3%
vitamine	53,8%.

★

Cea mai mare uzină producătoare de vitamină C din Japonia amplasată la Hitari, cu o capacitate iniţială de producţie de 500 t/an, şi-a mărit în anul 1964 capacitatea de producţie la 840 t/an. În prezent se preconizează mărirea capacităţii de producţie la 1 800 t/an, ca urmare a cererilor crescînde de vitamină C atît pe plan intern cît şi în străinătate. O mare parte din producţie se prevede a fi exportată în vrac în Europa.
O a doua uzină de vitamină C aparţinînd unui alt grup industrial dispune de o capacitate de producţie de 600 t/an. În afara acesteia mai există încă cîteva uzine de capacităţi mai mici. Producţia actuală de vitamină C a Japoniei este de circa 1 600 t/an.
Instalaţii noi sînt în construcţie şi pentru producţia altor vitamine. Astfel, γ-butirolactona, produs intermediar în sinteza vitaminei B_1, ce constituia pînă în prezent un obiect de import din Europa, se produce acum în Japonia printr-un procedeu propriu, pornind de la esterul metilic al acidului acetilacetic şi etilenoxid. În prezent, la Arai se construieşte o instalaţie pentru sinteza vitaminei B_1, cu o capacitate de producţie anuală de 240 t.
Producţia de vitamină B_2 este, de asemenea, în creştere, atingînd în anul 1965 72 t.

★

Un studiu recent efectuat în S.U.A. cu privire la dezvoltarea în perspectivă a producţiei de glicerină, ţinînd seamă de dinamica prezumtivă a principalilor consumatori, duce la concluzia că actualul excedent de capacitate nu va fi micşorat în următorii zece ani, ci dimpotrivă prezintă o tendinţă de creştere. Din studiu rezultă că în ultimii zece ani consumul de glicerină a crescut cu numai 2% pe an, atingînd în anul 1964 131 000 t. La nivelul anului 1970 se apreciază un consum de 136 000 t, iar la nivelul anului 1975, consumul estimat este de 125 000 t. Capacitatea de producţie a glicerinei în anul 1964 a fost de 182 000 t, care, faţă de consumul înregistrat, duce la un grad de utilizare de 83%.
Principalii consumatori actuali de glicerină sînt răşinile alchidice, celofanul, industria tutunului, industria alimentară, industria explozivilor şi industria cosmetică.
În ceea ce priveşte industria răşinilor alchidice, se prevede o producţie constantă sau cu o oarecare scădere.
În ceea ce priveşte industria explozivilor, dinamita, care este principalul consumator, tinde să fie înlocuită cu un amestec de azotat de amoniu — păcură, sau cu nitroglicol, care are un punct de topire mai jos.
În industria tutunului, în care glicerina este folosită ca umectant, nu se prevede o creştere a consumului, datorită campaniei ce se duce împotriva fumatului.
În industria alimentară se întrevede o uşoară creştere, iar în industria farmaceutică se întrevede o nouă utilizare, desigur nemajoră, ca un germicid cu o acţiune blîndă, glicerina fiind lipsită de toxicitate.
Celofanul, care este, de asemenea, un consumator al glicerinei, se apreciază că în viitorii ani va fi treptat înlocuit cu poliolefine sau răşini vinilice care sînt mai ieftine. Consumul de poliolefine pentru ambalaje se apreciază că va creşte de la 55 000 t în anul 1963 la 130 000—160 000 t la nivelul anului 1970.
Producătorii de glicerină consideră, că, în perspectivă, ca urmare a eforturilor de cercetare ce se depun, se vor găsi noi consumatori care să compenseze scăderile de consum enumerate.

★

În baza unui acord încheiat între autorităţile de resort din U.R.S.S. şi R.D.G., în perioada anilor 1965—1970 uzinele Karl Liebknecht din Magdeburg vor construi echipament industrial pentru 100 de noi unităţi ale industriei chimice sovietice. Printre utilajele ce vor fi furnizate se numără şi cinci instalaţii complete de cracare catalitică a petrolului.
U.R.S.S. va furniza R.D.G. petrol brut, echipament pentru prospecţiunile de petrol şi gaz natural.

★

Producţia norvegiană de aluminiu a atins 260 000 t în anul 1964, faţă de 220 t în anul 1963. Norvegia exportă anual aluminiu pentru o valoare de 800 mil. coroane.

★

În apropiere de Bombay se proiectează construcţia primei fabrici de alcool metilic din India; punerea în funcţiune a acestei fabrici va permite satisfacerea cerinţelor interne pentru acest produs.
De asemenea, în curînd va intra în producţie o fabrică de îngrăşăminte, cu o capacitate de 1 100 t nitrofosfat/zi şi 300 t uree/zi.

CĂRȚI NOI

I. RIȘAVI, GH. DUMITRU și D. TOMESCU.

Chimie și probleme de chimie. Editura tehnică, București, 1965, 416 p., format 215 × 152,5 mm

Recent a apărut lucrarea « Chimie și probleme de chimie », editată cu scopul de a veni în sprijinul candidaților care se pregătesc pentru concursul de admitere în învățămîntul superior la facultățile care prevăd probe de chimie la acest concurs. Astfel, materialul cărții, alcătuit din trei părți mari — chimie anorganică, chimie organică și probleme referitoare la calcule stoichiometrice și aplicații practice — urmează, în general, programa concursului de admitere în învățămîntul superior.
Lucrarea este bine redactată. Într-o formă clară și concisă, autorii prezintă consultanților un material vast, bine sistematizat, la un nivel puțin superior nivelului cărților de școală medie. În felul acesta, absolvenții școlilor medii au posibilitatea de a căpăta cunoștințe în plus față de cele dobîndite în cursul anilor, iar cei care se pregătesc pentru concursul de admitere, studiind după cărți de chimie anorganică și organică de nivel superior, au la îndemînă o carte care le rezumă cunoștințele acumulate.
Pentru lărgirea orizontului științific al candidaților și pentru a le da posibilitatea unei mai bune înțelegeri a unor probleme, în afara temelor prevăzute în programa analitică (din 1964), în lucrare s-au mai introdus și teme în plus, ca noțiunea de echivalent chimic, legile gazelor, teoria de acid și bază în concepția chimiei moderne, legile electrolizei, combinații complexe etc., sau hidrocarburi ciclice saturate și nesaturate, teoria tensiunilor în ciclu a lui Bayer și altele. Ar fi fost poate util ca, mergînd pe această linie, autorii să fi introdus în carte toate capitolele existente în manualele de liceu, chiar dacă nu sînt prevăzute în programa analitică pentru concursul de admitere, ca: oxizii de azot, germaniul, magneziul (de altfel, acest din urmă capitol a fost introdus în programa analitică pentru concursul de admitere din 1965).
Cele circa o sută de probleme, în parte date cu rezolvarea lor, sînt bine alese și reprezintă o îndrumare utilă pentru candidați.
Trebuie menționată și grija autorilor de a face cunoscute cititorilor bogățiile solului și realizările țării noastre în domeniul industriei.

H. RÖDICKER.

Analytische Chemie Band I, **Massanalyse** (Chimie analitică, **I**, volumetrie), ediția a 3-a, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964, 166 p., 45 fig., format 230 × 165 mm

Recent a apărut a treia ediție a lucrării lui H. Rödicker « Chimie analitică », destinată elevilor și cadrelor didactice ale școlilor de ingineri chimiști din R. D. Germană.
Volumul I al acestei lucrări se ocupă cu probleme de volumetrie. După principiile teoretice ale chimiei analitice sînt descrise diferitele metode de analize mai importante: metode de neutralizare, titrări prin deplasări, titrări cu precipitare, titrări cu formare de combinații complexe, titrări redox, titrări cu stabilirea pe cale electrochimică a punctului final etc. Pentru a menține o cît mai strînsă legătură între teorie și practică, fiecare dintre capitolele referitoare la un anumit tip de analize începe cu prezentarea noțiunilor teoretice respective. Se poate constata că autorul a cuprins în spațiul limitat care i-a stat la dispoziție un foarte bogat material. Astfel, pe lîngă metodele clasice de titrare, sînt date indicații asupra unor metode moderne de titrare cum sînt, de exemplu, hidrazometria sau unele metode de titrare cu precipitare. O atenție deosebită s-a dat complexometriei, care s-a dovedit deosebit de avantajoasă ca metodă de analiză.
Fiecare capitol se termină cu întrebări recapitulative și exerciții, care sînt prețioase pentru studiul individual.
Ca observație generală mai trebuie remarcate modul sistematic și claritatea expunerii atît a noțiunilor teoretice, cît și a modului de lucru. Nomenclatura corespunde directivelor Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC). Echivalențele volumetrice sînt calculate pe baza unității de masă atomică referitoare la carbon.
Deși lucrarea este destinată elevilor școlilor de ingineri, ea poate fi consultată și de tehnicienii din industria chimică.

H. RÖDICKER.

Analytische Chemie, Band II, **Gewichtsanalyse** (Chimie analitică, **II**, gravimetrie), ediția a 3-a, VEB, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965, 141 p., 45 fig., format 230×165 mm

Bazîndu-se în mare măsură pe partea teoretică prezentată în volumul I, volumul II — gravimetria — se alătură firesc acestui volum într-un tot unitar.
Urmînd linia pe care și-a impus-o de la începutul lucrării, autorul a căutat să cuprindă și în volumul referitor la gravimetrie un material cît mai vast într-un spațiu cît mai strîns. După o parte introductivă, în care sînt indicate aparatele necesare și cîteva considerații de ordin general, sînt discutate o serie de procedee de precipitări mai importante. În continuare sînt prezentate exemple ilustrative de determinări gravimetrice, în care sînt indicate principiile teoretice, sursele de erori și modul de lucru al determinării. În cadrul capitolului de separări gravimetrice sînt menționate metodele generale de separări gravimetrice și sînt date cîteva exemple de separări a două componente. În final sînt prezentate cîteva analize complete mai importante. Aici sînt indicate toate determinările gravimetrice esențiale, necesare controlului procesului tehnologic și al calității unor produse (fonte și oțeluri, aliaje, pirită, calcar, bauxită). Fiecare capitol se termină cu întrebări recapitulative. Și în acest volum, indicațiile practice și explicațiile teoretice sînt bine îmbinate, astfel încît pot fi înțelese cu ușurință de elevi. Ca și la volumul I, modul de tratare și prezentare a materialului sînt cu totul corespunzătoare.
Deși elaborată cu scop didactic, « Gravimetria » poate fi utilă și tehnicienilor din industria chimică care se ocupă cu probleme de chimie analitică.

Fresh water from the sea (Apă proaspătă din mare),
editat de A. G i r e l l i, Pergamon Press, Milano, 1965, **XXII**, 179 p., format 240 × 165 mm

Volumul cuprinde lucrările simpozionului « Apa proaspătă din mare, o cercetare internațională », ținut la Milano, în zilele de 20 și 21 aprilie 1964. Scopul acestei manifestări organizate de FAST (Federatione della Associazioni Scientifiche e Tecniche) și de EAFM (Ente Autonomo Fiera di Milano) a fost acela de a se face cunoscute ultimele rezultate practice obținute în cele mai avansate țări în domeniul desalinării apei din mare.
În expunerea « Unele aspecte ale aplicației schimbului ionic în vederea conversiei apei saline în apă proaspătă », J. W. M i n k e n, Olanda, după ce menționează pe scurt diferitele metode de desalinare a apei de mare, se oprește asupra aplicării rășinilor schimbătoare de ioni de slabă aciditate și slabă alcalinitate la conversia apei de mare tehnică, pe care o examinează pe larg, prezentînd și aspectele ei economice.
În lucrarea « Prezentul stadiu de informare asupra desalinării apei de mare și apei salmastre în Japonia », S. I s h i z a k a arată că în Japonia accentul se pune pe problema obținerii sării pentru scopuri alimentare din apă de mare, și nu pe problema obținerii apei potabile, întrucît precipitațiile sînt foarte abundente. Există două societăți care produc apă demineralizată ca subprodus de la obținerea sării, iar alte trei societăți proiectează și construiesc instalații de desalinare pentru vapoare.
În cadrul temei « Noi dezvoltări în domeniul obținerii apei dulci din apa de mare în Germania », A. B r e h m, R. F. Germană, se oprește în special asupra procedeului de evaporare a apei prin detentă în mai multe trepte și asupra procedeului de reîncălzire a vaporilor, între aceste procedee face o comparație tehnică și economică. În final arată posibilitățile de reducere a cheltuielilor de conversie a apei de mare.
« Activitățile britanice în domeniul dezvoltării și cercetării desalinării » sînt prezentate de R. S. S i l v e r. Această preocupare este arătată de la primele ei începuturi: desalinarea apei de mare prin sisteme de fierbere cu aparate cu efect

multiplu, care în decursul anilor au fost perfecţionate, ajungîndu-se la realizarea marilor instalaţii de la Aruba şi Curacao în 1956—1958. Concomitent s-a afirmat procedeul de evaporare în mai multe trepte, care permite o reducere sensibilă a preţului apei dulci. Şi acest proces mai este în curs de perfecţionare, cu toate progresele realizate. Accentul se pune acum pe distilare, electrodializă, comprimarea vaporilor etc.

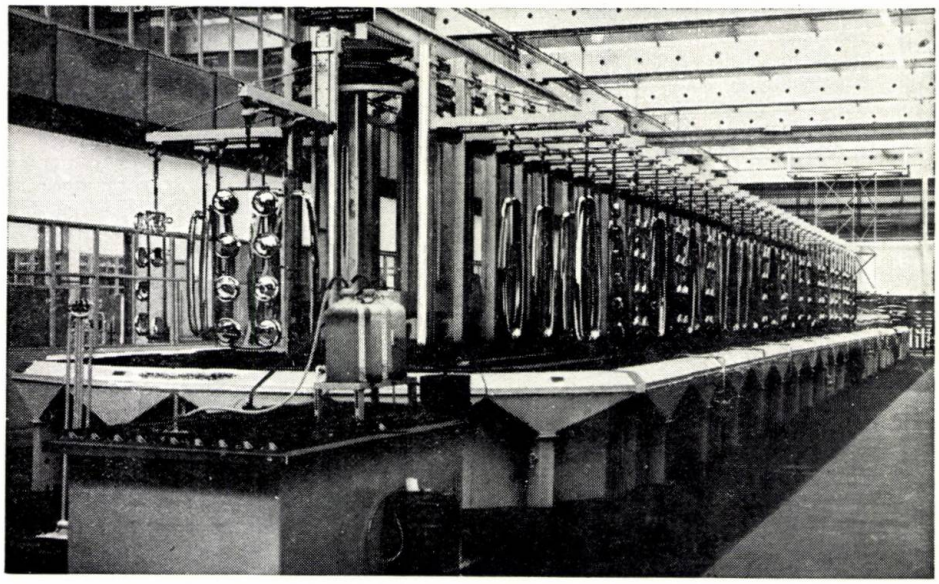
În expunerea « Desalinarea apelor salmastre şi problema apei. Realizări şi cercetări în Italia», G. N e r b i a, după ce explică cauza imposibilităţii fixării cantităţii necesare de apă dulce pe cap de locuitor şi indică categoriile de apă dulce, se opreşte asupra situaţiei din Italia, arătînd instalaţiile existente. De asemenea, arată că în prezent problema desalinării apei este studiată de trei institute de cercetări: Institutul de chimie industrială al Universităţii din Roma, unde se examinează posibilităţile folosirii practice a metodelor de combustie scufundată şi de extracţie cu dizolvanţi; Institutul de fizică tehnică al Politehnicii din Milano; Institutul de merceologie al Universităţii din Bari, care s-au consacrat în special studiului prin distilare solară.

« Desalinarea apei de mare şi a apei salmastre. Stadiul actual în Israel», este prezentată de R. M a l z. Statul Israel foloseşte circa 85% din resursele totale de apă, care sînt în bună parte salmastre. Pentru ape slab salmastre s-a dovedit indicat, din punct de vedere economic, procedeul de electrodializă, a cărui descriere se face pe larg. S-a proiectat o instalaţie-pilot de electrodializă cu o producţie de 500 m^3/zi şi se prevede realizarea unor instalaţii cu o producţie de 5 000—15 000 m^3/zi. În prezent funcţionează o instalaţie-pilot bazată pe metoda congelării, cu o capacitate de 1 000 m^3/zi. Mai sînt studiate şi alte tehnici de congelare directă şi indirectă sau de formare de cristale de gheaţă.

« Evoluţia procesului de distilare pentru conversia apei de mare» este arătată de R. H. J e b e n s, S.U.A. După ce menţionează programul de cercetare cu privire la problema desalinării apei de mare şi descrie tehnicile de distilare adoptate de instalaţiile mari din S.U.A., autorul face o comparaţie între două procese de distilare aplicate din punct de vedere tehnic cît şi economic.

« Rolul departamentului de afaceri economice şi sociale al Naţiunilor Unite în domeniul desalinării apei» este analizat de E. F a n o. Sînt prezentate pe scurt cîteva aspecte economice care au reieşit dintr-o anchetă efectuată în ţări puţin dezvoltate, cu scopul de a se determina dacă este convenabil să se folosească în regiuni secetoase apă dulce provenită din apă de mare.

Lucrările publicate sînt interesante şi utile pentru cei care se preocupă sau se vor preocupa cu problema foarte importantă a desalinării apei de mare. Pentru a uşura consultarea materialului, la sfîrşitul cărţii au fost incluşi un indicator pe teme şi un indice cronologic. Deosebit de lăudabilă este iniţiativa editorului lucrării de a completa materialul cu o foarte bogată bibliografie (742 indicaţii).



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Produse cu destinaţie specială

Instalaţii de mare capacitate şi unităţi de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeţei.
Instalaţii speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale şi preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică şi chimică.
Instalaţii de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densităţi de curent de pînă la 16 A/dm^2.
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide şi alcafine.
Băi de zincare şi cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune şi polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAŢII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen

G. m. b. H. & Co. KG

Spezialfabrik für Galvanotechnik

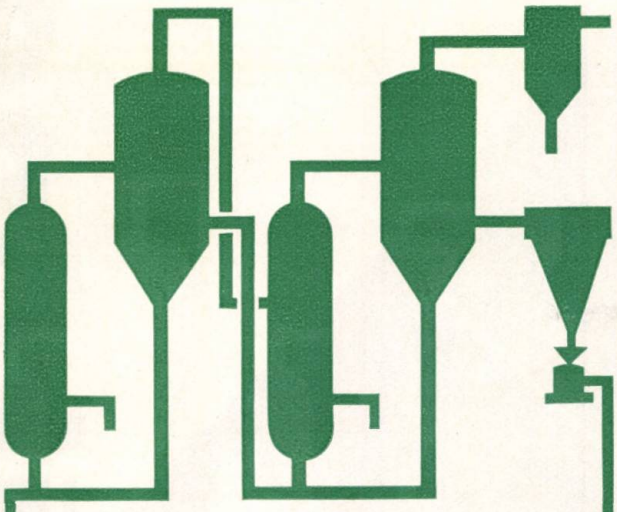
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES INFORMÁCIÓS KÖZPONT 188



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi depazarea oţelului turnat.

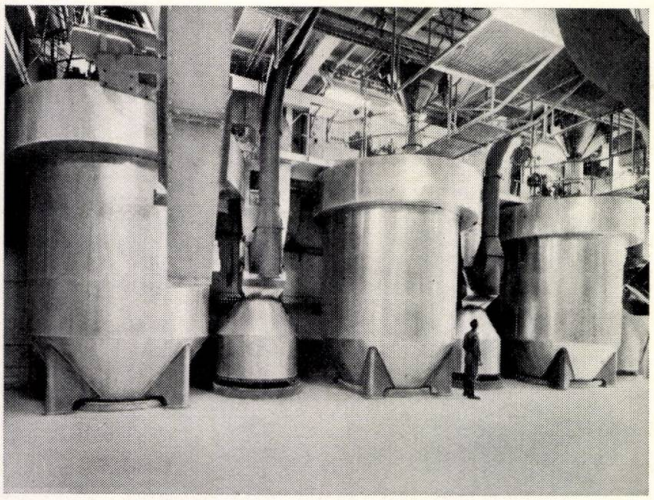
Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

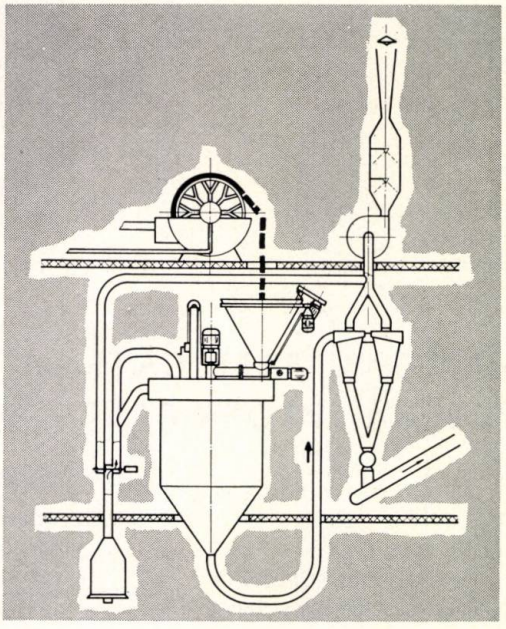
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

Pentru uscarea pastelor şi lichidelor



Amortizor cu funcţionare continuă şi duză rotativă rapid demontabilă pentru două materiale. Încălzire cu abur, gaze sau motorină. Diametrul turnului 2,85—5,5 m.
Material de construcţie: oţel, oţeluri aliate.

Vă invităm să încercaţi aceste aparate.



Vă punem la dispoziţie cu plăcere prospectele altor tipuri de uscătoare din sortimentul nostru: ● Uscător cu valţuri crestate ● Presă cu palete ● Presă cu canturi ● Presă rotativă ● Uscător pneumatic ● Atomizor pentru paste ● Uscător în strat fluidizat ● Uscător cu una sau mai multe benzi ● Uscător cu bandă suspendată ● Uscător cu valţuri ● Răcitor cu valţuri ● Uscător cu palete ● Uscător cu talere ● Uscător cu vid

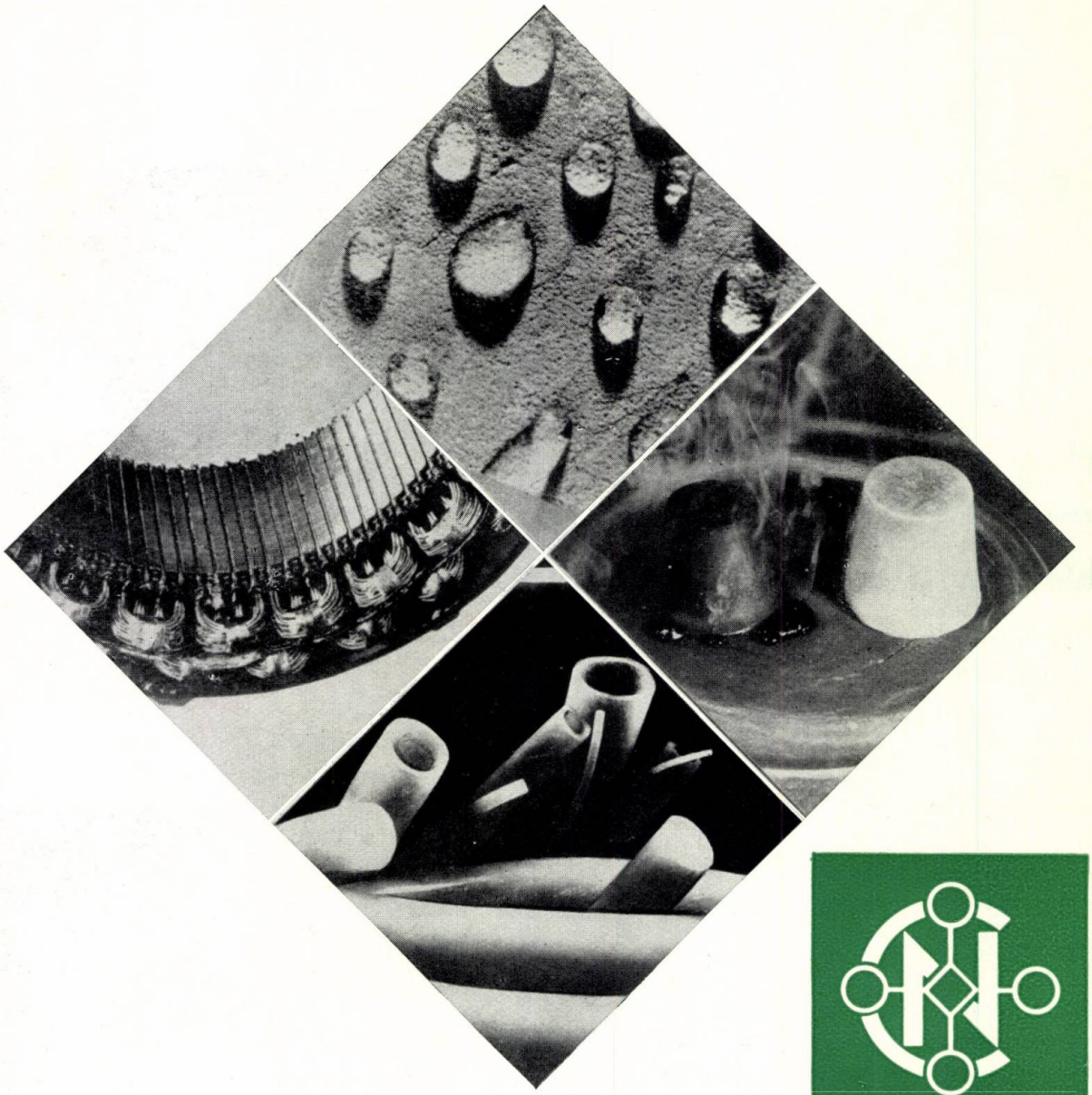
KM

KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL

MUNCHEN-OBERMENZING · POSTFACH 20 · FS 05-23277

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

nünchritzer silikone



SILICONII FABRICAȚI LA NÜNCHRITZ POSEDĂ PROPRIETĂȚI REMARCABILE

Cele peste 100 de produse au aplicații variate în numeroase ramuri ale industriei și științei moderne

- ULEIURI SILICONICE
- GRĂSIMI SILICONICE
- EMULSII DE ULEIURI SILICONICE
- CAUCIUC SILICONIC
- LACURI SILICONICE
- VOPSELE SILICONICE
- LUBRIFIANȚI SILICONICI
- ANTISPUMANȚI SILICONICI
- AGENȚI DE HIDROFOBIZARE SILICONICI

ALTE PRODUSE DIN SORTIMENTUL UZINEI NOASTRE:

- SILICAT DE ETIL 40
- METILDICLORSILAN
- TRICLORSILAN
- TETRACLORURĂ DE SILICIU
- BROMBENZEN
- ACID BROMHIDRIC TEHNIC

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ ✦ 8401 Nünchritz 2, über Riesa
✦ Republica Democrată Germană

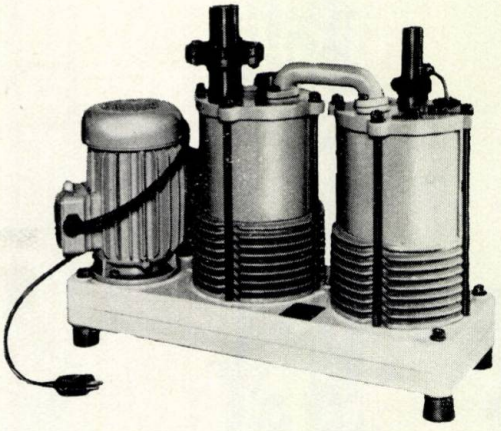
Telefon: **Glaubitz Kreis Riesa 291** ✧ Adresa telegrafică: **Grundchemie Riesa-Nünchritz**
Telex: **Nünchritzchem 0 19 88 23**

INFORMAȚII PENTRU EXPORT PRIN: Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie, 102 Berlin 2, Postfach 1505, Republica Democrată Germană

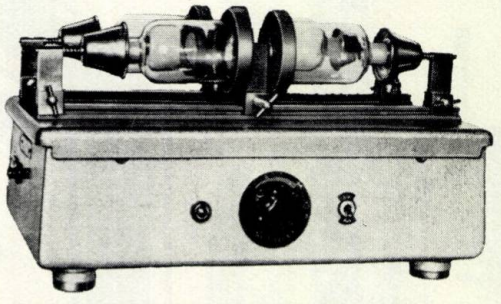
La Tîrgul din Leipzig: Tîrgul de produse tehnice, Hala 16 și Dresdner Hof, etajul 3

ILM LABOR

SIGURANŢĂ ÎN EXPLOATARE
CONSTRUCŢIE SOLIDĂ
DESERVIRE SIMPLĂ



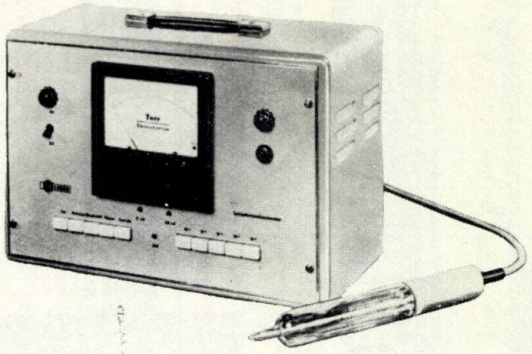
Pompă de vid rotativă tip Z 30



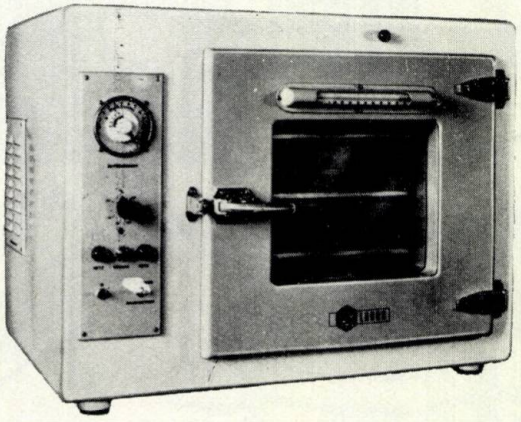
Maşină universală electronică de scuturat

Utilajele de laborator de la VEB Labortechnik — Ilmenau sînt auxiliare sigure şi de neînlocuit în rezolvarea problemelor din ştiinţă, cercetare, controlul producţiei şi al calităţii.
Ele sînt alcătuite din următoarele grupe principale:

TEHNICA VIDULUI
TEHNICA DE ANALIZE
INSTALAŢII DE DEIONIZARE
APARATE GENERALE DE LABORATOR



Vacuumetru de ionizare IV MO4



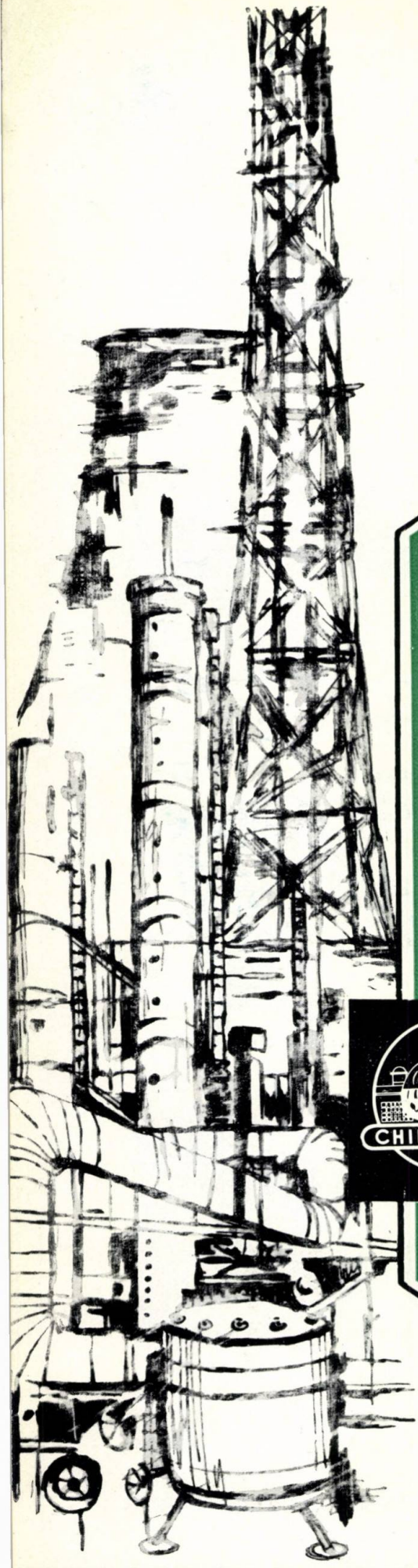
Etuvă bacteriologică tip BS 63

VEB LABORTECHNIK, ILMENAU (THÜRINGEN)

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft

Feinmechanik-Optik m. b. H.
102 Berlin, Schicklerstrasse 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



OH

Phenol synthètique

FABRIQUÉ EN ROUMANIE

POINT DE FUSION: 39,5—41°C

LIVRÉ EN CITERNES OU FÛTS MÉTALLIQUES

Exportateur:

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE
10, Bd. Republicii B.P. 525
Télex: 184 et 185 — Téléphone: 16.06.36
Télégrammes: CHIMIMPORT — BUCAREST

OMKDK MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COMBINATUL CHIMIC–FĂGĂRAŞ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

N.I. 2449/1962

Deşeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei şi celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.

COLOROM

CODLEA

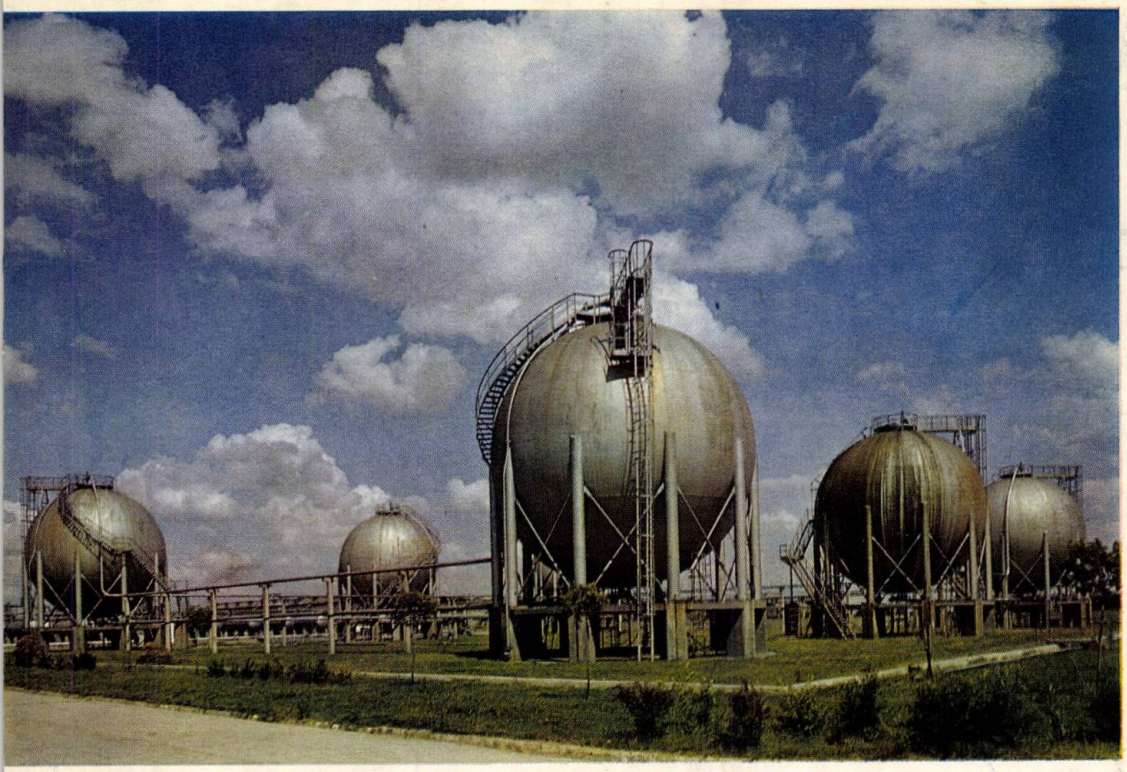
1006 JUN - 1

Colorom
CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

E 1446

REFERALVA



R

REVISTA DE CHIMIE

FEBRUARIE 1966 2 BUCUREŞTI
vol. 17, p. 67—130 ROMÂNIA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

E 1446

CSEPEL MAGOSMUSZAKIPARI KÖNYVTÁR 1963

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

I. PAVLON 67—68 — Noua fabrică de oxizi de plumb de la Combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia-Mare

I. MOLDOVAN și G. GRUDER 69—72 — Un nou proces tehnologic pentru obținerea bioxidului de titan pigment cu caracteristici superioare

I. CIOLAN 72—73 — Contribuții la studiul funcționării coloanelor de cristalizare continuă

F. BRODMAN, L. TEODORESCU, A. SĂVULESCU și G. NICULESCU 74—77 — Sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru

O. POPA, I. GROS și H. KNALL 78—80 — Asupra unor caracteristici ale copolimerilor stiren — divinilbenzen și cationiților de tip VIONIT CS-2 cu diferite grade de reticulare

R. BULĂCEANU și S. TRESTIANU 81—91 — Rezonanța magnetică nucleară și aplicațiile ei

ST. M. GÎRLAȘU 92—93 — Metodă pentru instruirea personalului A.T.M. în industria chimică

A. S. BANCIU 94—97 — Aspecte tehnico-economice în fabricarea bioxidului de titan

C. BOTEZ 98—99 — Cianamida de plumb—pigment anticorosiv

PROTECȚIA MUNCII

GH. POPESCU, GH. DELINSCHI și GH. TOBĂ 100—101 — Considerații practice privind determinarea oxidului de carbon în mediu industrial

SCURTE COMUNICĂRI

GR. POPA, GH. BAIULESCU și S. MOLDOVEANU 103 — Hexahidroxostibiatul de zirconil, un nou schimbător de ioni anorganic

O. MAIOR 104—105 — Chimia fenoxatiinei. Formilarea 2-metilfenoxatiinei

I. OROSZ și A. ZUDOR 105 — Conținutul de galiu în bauxită și în soluție de aluminat concentrată de la Uzina de alumină — Oradea

G. CIUBUCĂ 105 — Vane din cauciuc pentru conductele prin care circulă nisip

D. CEAUȘESCU 106 — Determinarea în aceeași probă a calciului, magneziului și sulfatului din gips

A. CACOVEANU 106—107 — O metodă rapidă pentru determinarea fotometrică a siliciului în oțeluri

V. ȘTEFAN, D. BERȘADSCHI și S. PETROIANU 108 — Analiza gaz-cromatografică a amestecului oxid de mesitil-alcool etilic

D. POPESCU și M. VAENI 108 — Dozarea produsului de contrast Ioduron

E. GAVRILĂ, M. BRAUN și E. SORESCU 108—109 — Contribuții la dozarea anestezinei

A. KYSELA 109 — Reducerea timpului de analiză la talc și steatit prin determinarea complexometrică a oxidului de calciu și a oxidului de magneziu

I. HORESCU 110 — Instalație de laborator cu reglare automată R_3 pentru lucrări cu schimbători de ioni, în condiții dinamice

A. SAUCIUC 110—111 — Micrometodă fotocolorimetrică pentru dozarea penicilinelor în lichide de fermentație

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA și V. PILEA 112—113 — Determinarea puterii lubrifiante a unor adjuvanti uzuali

CRONICĂ 113—114

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI 114

DOCUMENTARE 115—126

INFORMAȚII ECONOMICE 127—128

CĂRȚI NOI 12— 130

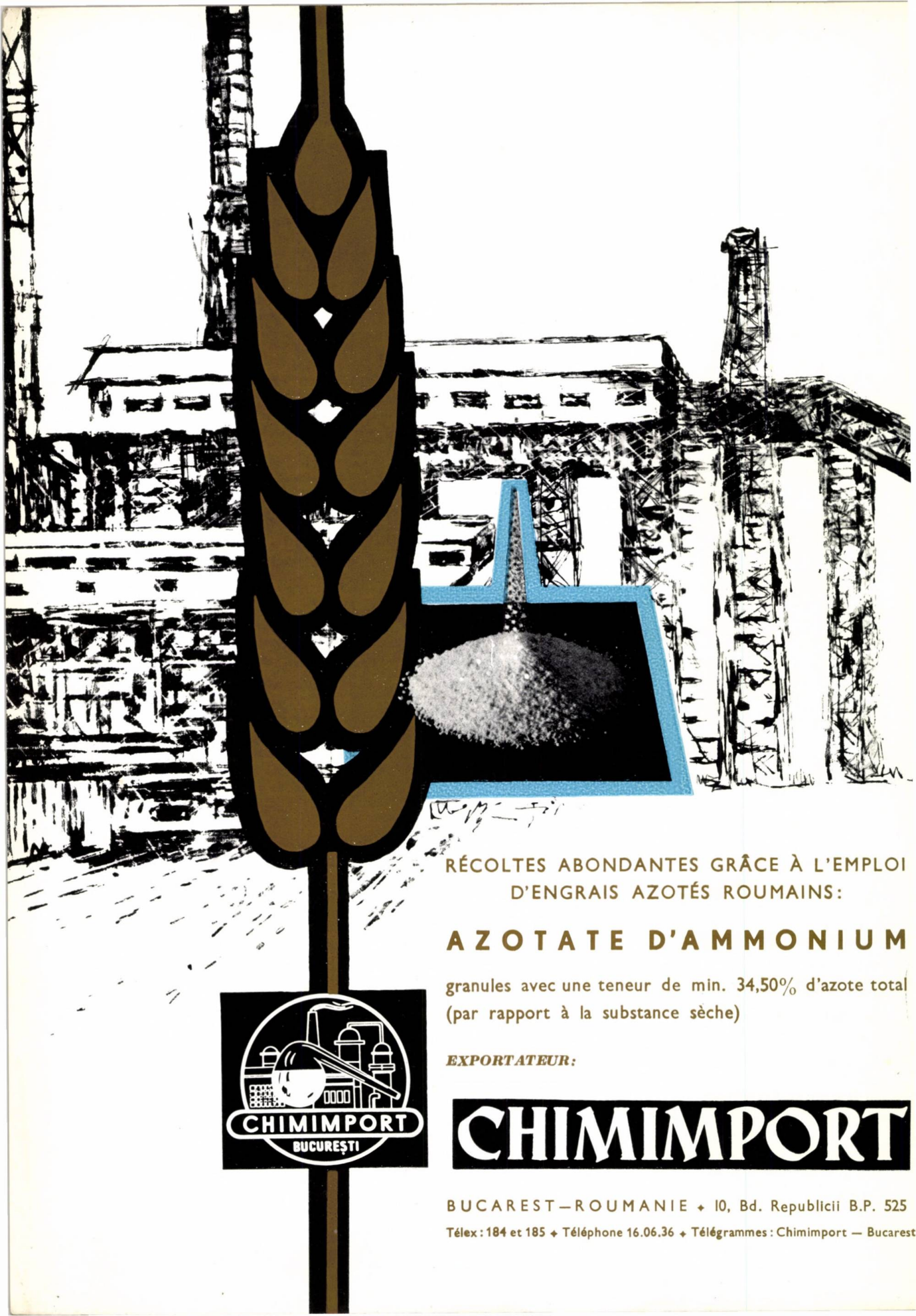
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Complexul petrochimic — Ploiești.

Our frontcover shows a view of the petrochemical plant Ploiești.

На первой обложке: Частичный вид Плоештского нефтехимического комплекса.



RÉCOLTES ABONDANTES GRÂCE À L'EMPLOI D'ENGRAIS AZOTÉS ROUMAINS:

AZOTATE D'AMMONIUM

granules avec une teneur de min. 34,50% d'azote total (par rapport à la substance sèche)

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE ✦ 10, Bd. Republicii B.P. 525

Télex: 184 et 185 ✦ Téléphone 16.06.36 ✦ Télégrammes: Chimimport — Bucarest

Contents

I. PAVLON,

The new lead oxides plant at the chemical-metallurgical work "Gh. Gheorghiu-Dej" in Baia-Mare 67

I. MOLDOVAN and G. GRUDER,

A new technological process for the obtention of high-quality TiO_2 pigment 69

I. CIOLAN,

Contributions to the study of continuous operating crystallization columns.. 72

F. BRODMAN, L. TEODORESCU, A. SĂVULESCU and G. NICULESCU,

The sulphochlorination of copper phtalocyanine 74

O. POPA, I. GROS and H. KNALL,

On some characteristics of the copolymers styrene-divinylbenzene and the cationites of the Vionit CS-2 type with various degrees of cross-linking..... 78

R. BULĂCEANU and S. TRESTIANU,

The nuclear magnetic resonance and its applications 81

ST. M. GÎRLAȘU,

A method of training the personnel for Automation-Technical Measurements in the chemical industry 92

A. S. BANCIU,

Economic aspects of the titanium dioxide manufacture 94

C. BOTEZ,

Lead cyanamide — an anticorrosive pigment 98

LABOUR PROTECTION

GH. POPESCU, GH. DELINSCHI and GH. TOBĂ,

Practical considerations on the determination of carbon monoxide in an industrial medium 100

BRIEF REPORTS

GR. POPA, GH. BAIULESCU and S. MOLDOVEANU,

The zirconyl hexahydroxoantimoniate — a new inorganic ion exchanger..... 103

O. MAIOR,

The chemistry of phenoxatiine. Formilation of 2-methylphenoxatiine 104

I. OROSZ and A. ZUDOR,

The gallium content in bauxite and the concentrated aluminate solution at the alumina work in Oradea..... 105

G. CIUBUCĂ,

The exchange of pig iron and steel valves by rubber valves..... 105

D. CEAUȘESCU,

The determination of calcium, magnesium and sulphate from gypsum — in the same sample 106

A. CACOVEANU,

A rapid method for the photometric determination of silicon in steels..... 106

V. ȘTEFAN, D. BERȘADSCHI and S. PETROIANU,

The gas-chromatographic determination of the mixture mesityl oxide-ethyl alcohol 108

D. POPESCU and M. VAENI,

The determination of the contrast product Ioduron 108

E. GAVRILĂ, M. BRAUN and E. SORESCU,

Contributions to the determination of anestezine 108

A. KYSELA,

The time decreasing of the determination of talcum and steatite by complexometric determination of CaO and MgO.. 109

I. HORESCU,

Labour plant R_3 with automatic regulation devices for working with ion exchangers under dynamic conditions..... 110

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA and V. PILEA,

The determination of the lubricating power of some usual adjuvants 110

A. SAUCIUC,

A rapid photocolorimetric micromethod for penicyllin determination in fermentation liquids 112

CHRONICLE 113
DOCUMENTATION 115
ECONOMIC INFORMATIONS..... 127
NEW BOOKS..... 129

I. Moldovan and G. Gruder: **A new technological process for the obtention of high-quality TiO_2 pigment.**

The authors present a new technology for the obtention of high-purity TiO_2 by chlorination, allowing practically the recycle of the secondary products within a continuous technological flowsheet and eliminating the difficulties connected with the handling of the liquid $TiCl_4$.
The steps of the process are the following: chlorination of the titaniferous raw materials, separation of the solid suspensions and condensable chlorides, absorption of the gaseous $TiCl_4$ in HCl or H_2SO_4 solutions, precipitation of K_2TiCl_6, decomposition of the latter and oxidation of $TiCl_4$ to TiO_2.

Rev. Chim. 17, 2, p. 69
D. C. 661.882.2

F. Brodman, L. Teodorescu, A. Săvulescu and G Niculescu: **The sulphochlorination of copper phtalocyanine.**

The principle of the usual method of obtaining the mono- and bireactive phtalocyanine dyestuffs of the triazinic type as well as methods and experimental data on the sulphochlorination of copper phtalocyanine and the correspondig analytical methods are presented.
Some laboratory studies were carried out for the direct sulphochlorination of copper phtalocyanine with chlorosulphonic acid with or without adding acid chlorides, as well as experiments for the obtention of tetra-3-substituted phtalocyanine derivatives.

Rev. Chim. 17, 2, p. 74
D. C. 668.819.5.094.45:547.759.5

O. Popa, I. Gros and H. Knall: **On some characteristics of the copolymers styrene-divinylbenzene and the cationites of the Vionit CS-2 type with various degrees of cross-linking.**

The authors studied some properties of the copolymers styrene-divinylbenzene and of the cationite Vionit CS-2 obtained from the latter as a function of the divinylbenzene content. Thus, they determined the variation of the swelling coefficient with the cross-linking degree and the influence of temperature, particle size, solvent type a.s.o.
The experimental data allowed the finding of the divinylbenzene content of the copolymer and the cationite as a function of the corresponding swelling coefficients.

Rev. Chim. 17, 2, p. 78
D. C. 661.183.123.2:678.746.22—13:678.762—13

R. Bulăceanu and S. Trestianu: **The nuclear magnetic resonance and its applications.**

In the first part of the article, the authors shortly approached the theory of the nuclear magnetic resonance from the elementary quantic, as well as from the phenomenologic point of view. The general scheme of a NMR spectrometer is discussed and some types of apparatus are presented.
The second part of the paper deals with the applications of the nuclear magnetic resonance especially informations which could be obtained by this method on the molecular structure of solids and liquids.

Rev. Chim. 17, 2, p. 81
D. C. 539.152.2:541.67

Gh. Popescu, Gh. Delinschi and Gh. Tobă: **Practical considerations on the determination of carbon monoxide in an industrial medium.**

The paper critically exposes the different methods for the determination of carbon monoxide in an industrial medium.
At the ammonia manufacturing plants where the carbon monoxide is automatically determined in an apparatus based on infrared absorption, the authors searched for a possibility of extending the use of these devices, since their measuring interval corresponds to the research aims in industrial toxicology.

Rev. Chim. 17, 2, p. 100
D. C. 546.261.3.04:628.512

Gr. Popa, Gh. Baiulescu and S. Moldoveanu: **The zirconyl hexahydroxoantimoniate — a new inorganic ion exchanger.**

The authors proposed a new inorganic ion exchanger with a marked stability against high temperatures and radioactive radiations — the zirconyl hexahydroxoantimoniate. The exchange capacity of this compound for Rb and Cs was of 0.36 mval/g, respectively 0.3 mval/g. Rubidium and cesium were eluted from the column by a HCl solution of $pH = 2.5$.

Rev. Chim. 17, 2, p. 103
D. C. 661.183.12:546.865—33.831.4

Содержание

И. ПАВЛОН,

Техническая линия производства окислов свинца на химико-металлургическом комбинате им. Георге Георгиу-Дежа в Бая Маре.. 67

Ю. МОЛДОВАН и Г. ГРУДЕР,

Новый технологический процесс производства пигмента TiO_2 с высококачественными характеристиками..... 69

И. ЧОЛАН,

К вопросу изучения работы кристаллизационных колонн непрерывного действия 72

Ф. БРОДМАН, Л. ТЕОДОРЕСКУ, А. СЭВУЛЕСКУ и Г. НИКУЛЕСКУ,

Сульфохлорирование фталоцианина меди..... 74

О. ПОПА, И. ГРОС и Г. КНАЛЛЬ,

О некоторых характеристиках сополимеров стирол-ДВБ и катионитов типа Виоиит CS-2 с различной степенью ретикуляции.. 78

Р. БУЛАЧАНУ и С. ТРЕСТИАНУ,

Ядерный магнитный резонанс и его применение..... 81

Ш. М. ГЫРЛАШУ,

Метод подготовки средних технических подсобных кадров для химической промышленности 92

А. С. БАНЧУ,

Экономические аспекты производства двуокиси титана 94

К. БОТЕЗ,

Цианамид свинца, противокоррозионный пигмент..... 98

ОХРАНА ТРУДА

Г. ПОПЕСКУ, Г. ДЕЛИНСКИ и Г. ТОБА,

Практические соображения в связи с определением окиси углерода в промышленной среде..... 100

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ПОПА, Г. БАЮЛЕСКУ и С. МОЛДОВЯНУ,

Гексагидроксостибиат зирконила, новый неорганический ионообменник 103

О. МАЙОР,

Химия феноксатиина. Формилирование 2-метилфеноксатиина. 104

И. ОРОШ и А. ЗУДОР,

Содержание галия в боксите и в концентрированном растворе алюмината на глиноземном заводе в Орадя 105

Г. ЧУБУКА

Замена чугунных и стальных ванн резиновыми ваннами 105

Д. ЧАУШЕСКУ,

Определение кальция, магния и сульфата в одном и том же образце гипса 106

А. КАКОВЯНУ,

Скоростной метод фотометрического определения кремния в сталях 106

Ю. Молдован и Г. Грудер: **Новый технологический процесс производства пигмента TiO_2 с высококачественными характеристиками.**

Разработана новая технология получения высокочистой TiO_2 методом хлорирования, практически допускающим рециклирование субпродуктов в рамках непрерывного технологического производственного потока и устранение трудностей, возникающих вследствие применения жидкости $TiCl_4$.
Фазы технологического процесса следующие: хлорирование титаноносного сырья, разделение твердых взвесей и конденсируемых хлоридов, абсорбция газового $TiCl_4$ в растворах HCl или H_2SO_4, осаждение K_2TiCl_6, его разложение и окисление $TiCl_4$ вплоть до TiO_2.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 69

Д.К. 651.882.2

Ф. Бродман Л. Теодореску, А. Сэвулеску и Г. Никулеску: **Сульфохлорирование фталоцианина меди.**

Освещается принцип обычных методов приготовления моно- и двуреактивных фтало-цианиновых красителей триазинового типа, приводятся методы и экспериментальные данные по сульфохлорированию фталоцианина меди, а также освещается принцип необходимых методов анализа.
Излагается ряд лабораторных испытаний, основанных на прямом сульфохлорировании фталоцианина меди хлорсульфоновой кислотой в присутствии или без добавления кислых хлоридов, соответственно способы получения главным образом фталоцианиновых тетра-3-замещенных производных.
Нитерпретация экспериментальных результатов проведена на основании определения элементов, играющих решающую роль для структуры — меди, хлора и серы.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 74

Д.К. 668.819.5.094.45:547.759.5

О. Попа, И. Грос и Г. Кналль: **О некоторых характеристиках сополимеров стирол-ДВБ и катионитов типа Виоиит CS-2, с различной степенью ретикуляции.**
Освещается исследование сополимеров ДВБ -стирол и катионита Виоиит CS-2, полученного из этого сополимера, в связи с некоторыми свойствами этих смол в зависимости от содержания ДВБ. Таким образом определяется зависимость коэффициента вспучивания от степени ретикуляции, показывается влияние различных факторов, как, например: температуры, грануляции, природы растворителя и др.
Данные работы дают возможность определить содержание в ДВБ как сополимера, так и катионита, в зависимости от соответствующих коэффициентов вспучивания.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 78

Д.К. 661.183.123.2:678.746.22—13;678.762—13

Р. Булачану и С. Трестяну: **Ядерный магнитный резонанс и его применение.**

В первой части статьи подробно рассматривается теория ядерного магнитного резонанса, как с элементарной квантовой позиции, так и с феноменологической точки зрения. Рассматривается общая схема ЯМР-спектрометра, причем приводятся несколько конструкций аппаратов.
Вторая часть статьи посвящена применению ядерного магнитного резонанаса, причем описывается данные, которые могут быть получены посредством этого метода при изучении молекулярной структуры твердых и жидких тел.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 81

Д.К. 539.152.2:541.67

Г. Попеску, Г. Делински и Г. Тоба: **Практические соображения в связи с определением окиси углерода в промышленной среде.**

В статье дается критическое изложение методов определения окиси углерода в промышленной среде. Показано, что методы, основанные на окислительно-восстановительной реакции чувствительны, но не специфичны, а методы с образованием комплексов являются чувствительными и специфичными, но связаны со сложной техникой.
На заводах аммиака, где имеются автоматические приборы основанные на поглощении инфракрасных лучей для определения окиси углерода в технологическом потоке, авторы испытали возможность распространения использования этих аппаратов, учитывая, что область изменения показаний установленных приборов соответствует требованиям исследований по индустриальной токсикологии.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 100

Д.К. 546.261.3.04:628.512

Г. Попа, Г. Баюлеску и С. Молдовяну: **Гексагидроксостибиат зирконила, новый неорганический ионообменник.**

Предлагается новый неорганический ионообменник типа ионообменников, устойчивых на воздействие температуры и радиоактивных излучений, а именно гексагидроксостибиат зирконила.
Определена обменная емкость этого ионообменника для Pb и Cs причем обнаружено, что она равна 0,36 мг/экв/г и соответственно 0,3 мг/экв/г.
Проведена элюция рубидия и цезия в колонке с раствором HCl при pH — 2,5.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 103

Д. К. 661. 183. 12: 54 6. 865—33. 831. 4

В. ШТЕФАН, Д. БЕРШАДСКИЙ и С. ПЕТРОЯНУ,

Газо-хроматографический анализ смеси окиси мезитила с этиловым спиртом 108

Д. ПОПЕСКУ и М. ВАЕНЬ,

Определение контрастного препарата Иодурон..... 108

Е. ГАВРИЛЭ, М. БРАУН и Е. СОРЕСКУ,

К вопросу определения анестезина 108

А. КИСЕЛА,

Сокращение продолжительности анализа талька и стеатита посредством комплексометрического определения CaO и MgO..... 109

И. ХОРЕСКУ,

Лабораторная установка с автоматической регулировкой для работ с ионообменниками, в динамических условиях 110

А. САУЧУК,

Скоростной фотоколориметрический метод определения пенициллинов в ферментационных жидкостях 110

О. ЛЕОВЯНУ, Н. ЗАХАРИЯ и В. ПИЛЯ,

Определение смазывающей способности ряда обычно применяемых вспомогательных средств 112

ХРОНИКА 113
ДОКУМЕНТАЦИЯ 115
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 127
НОВЫЕ КНИГИ..... 129

Inhalt

I. PAVLON,

Die neue Bleioxyd-Fabrik im chemisch-metallurgischem Kombinat „Gh. Gheorghiu-Dej" in Baia-Mare 67

I. MOLDOVAN und G. GRUDER

Ein neuer technologischer Prozess zur Herstellung von hochwertigem TiO_2-Pigment 69

I. CIOLAN,

Beiträge zum Studium der kontinuierlichen Kristallisierkolonnen 72

F. BRODMAN, L. TEODORESCU, A. SĂVULESCU und G. NICULESCU

Die Sulfochlorierung des Kupferphtalocyanins 74

O. POPA, I. GROS und H. KNALL,

Über einige Charakteristiken der Mischpolymerisate Styrol-Divinylbenzol und der Kationite vom Typ Vionit CS-2 mit verschiedenen Vernetzungsgraden 78

R. BULĂCEANU und S. TRESTIANU,

Die magnetische Kernresonanz und ihre Anwendungen 81

ST. M. GÎRLAȘU,

Methode zur Schulung des Personals für Automatisierung-Technische Messungen in der chemischen Industrie..... 92

A. S. BANCIU,

Wirtschaftliche Aspekte der Titandioxyd-Fabrikation 94

C. BOTEZ,

Bleicyanamid — ein Pigment zum Schutz gegen Korrosion 98

ARBEITSSCHUTZ

GH. POPESCU, GH. DELINSCHI und GH. TOBĂ,

Praktische Betrachtungen über die Bestimmung von Kohlenoxyd in industriellem Medium 100

KURZREFERATE

GR. POPA, GH. BAIULESCU und S. MOLDOVEANU,

Zirkonylhexahydroxoantimoniat — ein neuer anorganischer Ionenaustauscher 103

O. MAIOR,

Die Chemie des Phenoxathiins. Formylation des 2-Methylphenoxathiins 104

I. OROSZ und A. ZUDOR,

Der Gallium-Gehalt in Bauxit und der konzentrierten Aluminat-Lösung im Tonerdewerk von Oradea..... 105

G. CIUBUCĂ,

Der Ersatz der Ventile aus Gusseisen und Stahl durch Gummiventile..... 105

D. CEAUȘESCU,

Die Bestimmung von Calcium, Magnesium und Sulfat aus Gips in derselben Probe 106

A. CACOVEANU,

Eine photometrische Methode zur Schnellbestimmung von Silicium in Stählen 106

V. ȘTEFAN, D. BERȘADSCHI und S. PETROIANU,

Die gas-chromatographische Analyse des Mesityloxyd-Äthylalkohol-Gemisches 108

D. POPESCU und M. VAENI,

Die Bestimmung des Kontrastmittells soduron 108

E. GAVRILĂ, M. BRAUN und E. SORESCU,

Beiträge zur Bestimmung von Anestezin 108

A. KYSELA,

Die Verminderung der Analysendauer von Talk und Steatit mittels komplexometrischer Bestimmung von CaO und MgO 109

I. HORESCU,

Laboranlage mit automatischer Regelung R_3 für Arbeiten mit Ionenaustauschern unter dynamischen Bedigungen.... 110

A. SAUCIUC,

Eine schnelle mikrophotokolorimetrische Bestimmungsmethode für Pennicilline in Gärungslösungen 110

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA und V. PILEA,

Die Bestimmung der Schmierkraft von gewöhnlichen Additiven..... 112

CHRONIK..... 113

DOKUMENTIERUNG 115

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 127

NEUE BÜCHER..... 129

I. Moldovan und G. Gruder: **Ein neuer technologischer Prozess zur Herstellung von hochwertigem TiO_2-Pigment.**

Es wurde eine neue Technologie zur Herstellung von hochreinem TiO_2 durch Chlorierung ausgearbeitet, die praktisch die Rezirkulierung der Nebenprodukte in einem kontinuierlichen technologischen Verfahren ermöglicht und die durch die Handhabung von flüssigem $TiCl_4$ bedingten Schwierigkeiten ausschliesst.
Die Phasen des technologischen Prozesses sind folgende: Chlorierung der titanhaltigen Rohstoffe, Trennung der festen Suspensionen und der kondensierbaren Chloriden, Absorbtion des gasförmigen $TiCl_4$ in HCl — oder H_2SO_4 — Lösungen, Fällung des K_2TiCl_6, Zersetzung des letzteren und Oxydation von $TiCl_4$ zu TiO_2.

Rev. Chim. 17, 2, S. 69
D.K. 661.882.2

F. Brodman, L. Teodorescu, A. Săvulescu und G. Niculescu: **Die Sulfochlorierung des Kupferphtalocyanins.**

Es werden das Prinzip der üblichen Herstellungsmethoden von mono- und bireaktiven Phtalocyanin-Farbstoffen vom Triazintyp, als auch das Verfahren und Versuchsangaben über die Sulfochlorierung des Kupferphtalocyanins und die betreffenden analytischen Methoden dargelegt.
Gleichzeitig beschreiben die Verfasser einige Laborversuche zur direkten Sulfochlorierung von Kupferphtalocyanin mit Chlorsulfonsäure mit oder ohne Zusatz von Säurechloriden und Verfahren zur Herstellung von tetra-3-substituierten Phtalocyaninderivaten.

Rev. Chim. 17, 2, S. 74
D.K. 668.819.5.004.45:547.759.5

O. Popa, I. Gros und H. Knall: **Über einige Charakteristiken der Mischpolymerisate Styrol-Divinylbenzol und der Kationite vom Typ Vionit CS-2 mit verschiedenen Vernetzungsgraden.**

Die Verfasser untersuchten einige Eigenschaften der Mischpolymerisate Styrol-Divinylbenzol und des auf dieser Basis hergestellten Kationites Vionit CS-2 in Abhängigkeit von Divinylbenzol-Gehalt. Es wurde die Abhängigkeit des Schwellungskoeffizienten vom Vernetzungsgrad, als auch der Einfluss der Temperatur, Korngrösse, der Lösungsmittelart u.s.w. studiert.
Die Versuchsergebnisse ermöglichen die Bestimmung des Divinylbenzol-Gehaltes im Mischpolymerisat und im Kationit in Abhängigkeit von den betreffenden Schwellungskoeffizienten.

Rev. Chim. 17, 2, S. 68
D.K. 661.183.123.2:678.746.22-13:678.762-13

R. Bulăceanu und S. Trestianu: **Die magnetische Kernresonanz und ihre Anwendungen.**

Im ersten Teil des Artikels wird kurz die Theorie der magnetischen Kernresonanz vom quantischen elementaren als auch phänomenologischen Standpunkt erläutert. Es werden ein allgemeines Schema eines MKR-Spektrometers dargelegt und einige Apparate dieses Typs beschrieben.
Im zweiten Teil diskutieren die Verfasser die Anwendungen der magnetischen Kernresonanz, mit speziellem Hinweis auf die Angaben über die Molekularstruktur der Festkörper und Flüssigkeiten.

Rev. Chim. 17, 2, S. 81
D.K. 539.152.2:541.67

Gh. Popescu, Gh. Delinschi und Gh. Tobă: **Praktische Betrachtungen über die Bestimmung von Kohlenoxyd in industriellem Medium.**

Im Artikel werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenoxyds in industriellem Medium kritisch dargelegt.
In den Ammoniakwerken, wo automatische Infrarotanalysatoren zur Bestimmung des Kohlenoxyds im technologischen Kreislauf montiert sind, untersuchten die Verfasser die Möglichkeit einer erweiterten Anwendung dieser Apparate, deren Messbereich den Forschungsforderungen der industriellen Toxikologie entsprechen.

Rev. Chim. 17, 2, S. 100
D.K. 546.261.3.04:628.512

Gr. Popa, Gh. Baiulescu und S. Moldoveanu: **Zirkonylhexahydroxoantimoniat — ein neuer anorganischer Ionenaustauscher.**

Es wird ein neuer anorganischer Ionenaustauscher mit erhöhter Wärmebeständigkeit und Stabilität gegen radioaktive Strahlungen — das Zirkonylhexahydroxoantimoniat — vorgeschlagen.
Die Austauschcapazität dieses Ionenaustauschers für Rb und Cs betrug 0,36 mval/g, bzw. 0,3 mval/g. Die Eluierung des Rubidiums und Cesiums aus der Kolonne erfolgte mittels einer HCl-Lösung von $pH = 2{,}5$.

Rev. Chim. 17, 2, S. 103
D.K. 661.183.12:546.865-33.831.4

Sommaire

I. PAVLON,

La nouvelle usine d'oxydes de plomb du Combinat chimico - métallurgique «Gh. Gheorghiu-Dej» de Baia-Mare 67

I. MOLDOVAN et G. GRUDER,

Nouveau processus technologique pour la préparation de TiO_2 pigment à caracteristiques supérieures 69

I. CIOLAN,

Contribution à l'étude du fonctionnement des colonnes de cristallisation continue.. 72

F. BRODMAN, L. TEODORESCO, A. SAVULESCO et C. NICULESCO,

Sulfochloration de la phtalocyanine de cuivre 74

O. POPA, I. GROS et H. KNALL,

Certaines caractéristiques des copolymères styrène-DVB et des cationites du type Vionit CS-2 à différents degrés de réticulation 78

R. BULACEANU et S. TRESTIANU,

La résonnance magnétique nucléaire et ses applications 81

ST. M. GÎRLAŞU,

Méthode pour l'instruction du personnel des appareils d'automatisation et contrôle dans l'industrie chimique 92

A. S. BANCIU,

Aspects économiques de la fabrication du bioxyde de titane 94

C. BOTEZ,

La cyanamide de plomb, pigment anticorrosion..... 98

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

GH. POPESCO, GH. DELINSCHI et GH. TOBA,

Considérations pratiques sur le dosage de l'oxyde de carbone en milieu industriel 100

BRÈVES COMMUNICATIONS

GR. POPA, GH. BAIULESCO et S. MOLDOVEANU,

L'hexahydroxoantimoniate de zirconyle, un nouvel échangeur d'ions, inorganique 103

O. MAIOR,

Chimie de la phénoxatine. Formilation du 2-methylephénoxatine 104

I. OROSZ et A. ZUDOR,

Teneur en gallium de la bauxite et de la solution concentrée d'aluminates de l'Usine d'alumine d'Oradea 105

G. CIUBUCA,

Remplacement des vannes de fonte et d'acier par des vannes de caoutchouc 105

D. CEAUŞESCO,

Dosage en même essai du calcium, du magnésium et du sulfate dans le gypse 106

A. CACOVEANU,

Méthode rapide de détermination photométrique du silicium dans les aciers 106

V. ŞTEFAN, D. BERSADSCHI et S. PETROIANO,

Analyse par chromatographie dans les gaz du mélange oxyde de mésityle-alcool éthylique 108

D. POPESCO et M. VAENI,

Dosage du produit de contraste Ioduron 108

E. GAVRILA, M. BRAUN et E. SORESCO,

Contribution au dosage de l'anesthésine 108

A. KYSELA,

Réduction de la durée d'analyse pour le talc et la stéatite par dosage complexométrique de CaO et MgO 109

I. HORESCO,

Installation de laboratoire à régulation automatique R_3 pour travaux avec des échangeurs d'ions, dans des conditions dynamiques..... 110

A. SAUCIUC,

Microméthode photocolorimétrique pour le dosage des pennicillines dans des liquides de fermentation 110

O. LEOVEANO, N. ZAHARIA et V. PILEA,

Détermination du pouvoir lubrifiant de certains adjuvants usuels..... 112

CHRONIQUE 113
DOCUMENTATION 115
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 127
LIVRES NOUVEAUX 12

I. Moldovan et G. Gruder: **Nouveau processus technologique pour la préparation de TiO_2 pigment à caractéristiques supérieures.**

On a mis au point une nouvelle technologie pour la préparation de TiO_2 d'une pureté avancée, par voie de chloruration, qui permet pratiquement le recyclage des sous-produits dans le cadre d'un flux technologique continu de fabrication et la suppression des difficultés résultant de la manipulation de $TiCl_4$ liquide.
Les phases du processus technologique sont les suivantes: chloration des matières premières titanifères, séparation des suspensions solides et des chlorures condensables, absorption de $TiCl_4$ gazeux dans des solutions de HCl ou de H_2SO_4, précipitation de K_2TiCl_6, décomposition de celui-ci et oxydation de $TiCl_4$ en TiO_2.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 69
C.D. 661.882.2

F. Brodman, L. Teodoresco, A. Savulesco et G. Niculesco: **Sulfochloration de la phtalocyanine de cuivre.**

On présente le principe des méthodes usuelles de préparation des colorants phtalocyaniques du type triazinique mono- et diréactifs, des méthodes et des données expérimentales pour la sulfochloration de la phtalocyanine de cuivre ainsi que le principe des méthodes d'analyse nécessaires.
On expose une série d'essais de laboratoire sur le principe de la sulfochloration directe de la phtalocyanine de cuivre avec l'acide chlorosulfonique, en présence ou sans addition de chlorures acides, respectivement des procédés d'obtention des dérivés phtalocyaniques tétra-3-substitués en particulier. L'interprétation des résultats expérimentaux a été effectuée sur la base du dosage des éléments déterminants pour la structure: cuivre, chlore et soufre.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 74
C.D. 668.819.5 094.45 :547.759.5

O. Popa, I. Gros et H. Knall: **Certaines caractéristiques des copolymères styrène-DVB e des cationites du type Vionite CS-2 à différents degrés de réticulation.**

On présente une étude sur les copolymères styrène-DVB et sur le cationite Vionit CS-2, obtenu à partir de ce copolymère, en ce qui concerne certaines propriétés de ces résines en fonction de leur teneur en DVB. On détermine ainsi l'interdépendance du coefficient de gonflement en fonction du degré de réticulation, on montre l'influence de divers facteurs tels que: température, granulation, nature du dissolvant etc.
Grâce aux données de ce travail, on peut connaître la teneur en DVB aussi bien du copolymère que du cationite en fonction des coefficients de gonflement respectifs.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 78
C.D. 661.183.123.2 :678.746.22-13 :678.762-13

R. Bulaceanu er S. Trestianu: **La résonnance magnétique nucléaire et ses applications.**

Dans la première partie de l'article, on traite brièvement la théorie de la résonnance magnétique nucléaire aussi bien sous l'aspect quantique élémentaire que sous l'aspect phénoménologique. On discute le schéma général d'un spectromètre RMN et l'on décrit quelques types d'appareils.
Dans la deuxième partie, on traite les applications de la résonnance magnétique nucléaire en montrant les informations que l'on peut obtenir à l'aide de cette méthode dans l'étude de la structure moléculaire des solides et des liquides.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 81
C.D. 539.152.2 :541.67

Gh. Popesco, Gh. Delinschi et Gh. Toba: **Considérations pratiques sur le dosage de l'oxyde de carbone en milieu industriel.**

Dans le présent travail, on fait un exposé critique des méthodes de dosage de l'oxyde de carbone en milieu industriel. On montre que les méthodes basées sur la réaction d'oxydo-réduction sont sensibles mais pas spécifiques et que celles à base de formation de complexes sont sensibles et spécifiques mais impliquent une technique compliquée.
Dans les usines d'ammoniac ou sont montés des appareils automatiques pour déterminer l'oxyde de carbone dans le flux technologique, basés sur l'absorption dans l'infra-rouge, les auteurs ont expérimenté la possibilité de répandre l'usage de ces appareils, vu que le champs de mesures des appareils installés correspond aux besoins de recherches dans la toxicologie industrielle.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 100
C.D. 546.261.3.04 :628.512.

Gr. Popa, Gh. Baiulesco et S. Moldoveanu: **L'hexahydroxoantimoniate de zirconyle, un nouvel échangeur d'ions inorganique.**

On propose un nouvel échangeur d'ions, inorganique, de type résistant à la température et à l'action des radiations radioactives, l'hexahydroxoantimoniate de zirconyle. On a déterminé la capacité d'échange de cet échangeur pour le Rb et le Cs et on a trouvé qu'elle est égale respectivement à 0,36 et 0,30 mval/g.
On a effectué l'élution du rubidium et du caesium de la colonne avec une solution de HCl à $pH = 2,5$.

Rev. Chim. **17**, 2, p. 103
C.D. 661.183·12 :546.865-33.831.4

I. Pavlon

OROSZMŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

NOUA FABRICĂ DE OXIZI DE PLUMB DE LA COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" DIN BAIA-MARE

La 26 septembrie 1965 s-au realizat primele tone de oxizi de plumb în noua instalație construită la Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » din Baia-Mare.

Încă de mulți ani, la Combinatul din Baia-Mare se fabrică oxizi de plumb în două sortimente: litargă, conform STAS nr. 851-52, și miniu de plumb, corespunzînd STAS nr. 429-60. Deși în anii puterii populare capacitatea de producție a vechilor instalații s-a dublat, totuși cantitatea de oxizi de plumb produsă nu acoperă necesarul. În plus, procedeele tehnologice ale vechilor instalații, și anume fabricarea litargei prin oxidarea plumbului într-un cuptor de cupelare și fabricarea miniului prin oxidarea litargei într-un cuptor cu vatră discontinuu, nu permiteau obținerea oxizilor respectivi la calitatea cerută acestora ca pigmenți în industria de azi a lacurilor și vopselelor. De asemenea, tehnologiile vechi, prin natura lor, duceau la degajări de vapori și oxizi de plumb în halele de fabricație, ceea ce făcea ca normele sanitare privind conținutul de plumb în atmosferă la locurile de muncă să fie foarte mult depășite.

Toate aceste aspecte au dus la necesitatea realizării unor noi capacități de producție care să lucreze în condiții igienico-sanitare superioare și, în același timp, să ducă la produse de calitate corespunzătoare celor mai bune produse similare de pe piața mondială.

Pentru atingerea acestui scop, a fost analizat nivelul mondial atins în acest domeniu. Inginerii metalurgiști de specialitate s-au oprit asupra unui procedeu modern prin care se obțin produse de calitate superioară.

În baza tehnologiei respective, proiectele au fost elaborate de IPRAN și în 1964 s-a început la Baia-Mare construirea noii instalații, constructor fiind Întreprinderea de construcții și montaje-Cluj a Ministerului Industriei Chimice.

Spre deosebire de vechea tehnologie, în noua fabrică oxidarea primară a plumbului nu se mai face la temperatura înaltă de circa 1 000°C, ci în cuptoare speciale la temperatură ușor superioară punctului de topire al plumbului. Procesul se conduce în așa fel încît căldura necesară topirii să fie dată în mare parte de reacția exotermă a oxidării plumbului. Oxidul format este antrenat din cuptorul pneumatic și dus la cuptoarele secundare pentru oxidarea mai avansată pînă la miniu de plumb, sau la cuptorul de calcinare, unde se obține litarga. Se deosebesc în instalație două circuite principale.

Primul circuit servește la fabricarea miniului. Plumbul-lingou este alimentat în cuptorul de oxidare primară. Oxizii sînt antrenați cu aer și alimentați în cuptorul secundar, unde oxidarea continuă la Pb_3O_4. Din cuptorul secundar, oxizii sînt antrenați tot pneumatic și duși la sistemul de măcinare. Din măcinarea respectivă și separarea pneumatică a particulelor rezultă miniu de plumb de calitatea cunoscută sub denumirea « non setting ».

Cuptorul primar, cuptorul secundar, diferitele buncăre de alimentare, cît și sistemul de cîntărire și de ambalare a miniului « non setting » sînt sub aspirație, iar aerul respectiv se filtrează prin camere de desprăfuire speciale. Praful de oxizi colectat la aceste camere este măcinat și prin separarea pneumatică a particulelor rezultă o altă calitate de miniu de plumb, cunoscută sub denumirea HD (hautement divisée).

Al doilea circuit îl constituie fabricarea litargei. Plumbul este supus oxidării într-un cuptor de oxidare primară. Oxizii rezultați sînt transportați pneumatic la un cuptor de calcinare, iar de aici într-o moară cu ciocane, în serie, cu un sistem de separatoare pneumatice. Particulele grosiere se reîntorc la moară, iar particulele fine se separă formînd litarga de calitate de tip « Canari ».

O parte din litarga rezultată la cuptorul de calcinare este condusă, prin intermediul unor bene, la o moară-ventilator, unde prin măcinare și separare pneumatică se obține litargă de tip BL (broyée legère).

Tot sistemul de cuptoare, buncăre, transportoare, cîntărire și ambalare a litargei este sub aspirație, aerul respectiv este filtrat în camere cu pînze filtrante, iar pulberea reținută se returnează la cuptoarele de calcinare.

Noua instalație poate produce mai mult de 50% din capacitatea nominală miniu de plumb « non

setting», circa 30% litargă «Canari» și restul miniu «HD» și litargă BL.

Caracteristicile principale calitative ale produselor care se obțin sînt următoarele:

Miniu

	Non setting	HD	Stas nr. 429-60 calit. I
Bioxid de plumb, %	> 32,5	> 33,5	> 29,5—31,5
$PbO_2 + PbO$, %	> 99	> 99	neindicat
Volum de sedimentare în alcool			
după o oră, cm^3	30	fără limită	neindicat
24 ore, cm^3	18	30	neindicat
Refuz pe sita de 10 000 ochiuri/cm^2 (60μ), %	< 0,5	< 0,5	< 2 (75 μ)

Litargă

	Canari	BL	Stas nr. 851-52 calit. I
Bioxid de plumb, %	< 0,02	< 0,05	< 0,05
Plumb liber, %	< 0,02	< 0,02	< 0,10
PbO, %	> 99	> 99	> 99
Insolubil în HNO_3, %	< 0,1	< 0,3	< 0,2

Întreaga instalație este mecanizată. Urmărirea și conducerea întregului proces se realizează de la un tablou central de comandă pe care se află indicatoarele aparatelor de măsură și de control și dispozitivele de comandă de la distanță. O parte din deserviri sînt automatizate.

Ca urmare a nivelului de automatizare și de mecanizare, întreaga secție va fi deservită de cinci muncitori pe schimbul maxim și trei pe celelalte schimburi.

Sistemul constructiv al utilajelor de fabricație, realizarea majorității transporturilor de oxizi pe cale pneumatică, punerea sub depresiune a instalațiilor de măcinare, de dozare, de cîntărire și de ambalare, cît și multiplele camere de filtrare a gazelor și aerului de aspirație vor asigura condiții maxime de salubritate și vor reduce prezența nocivităților în hala de fabricație la limită admisibilă.

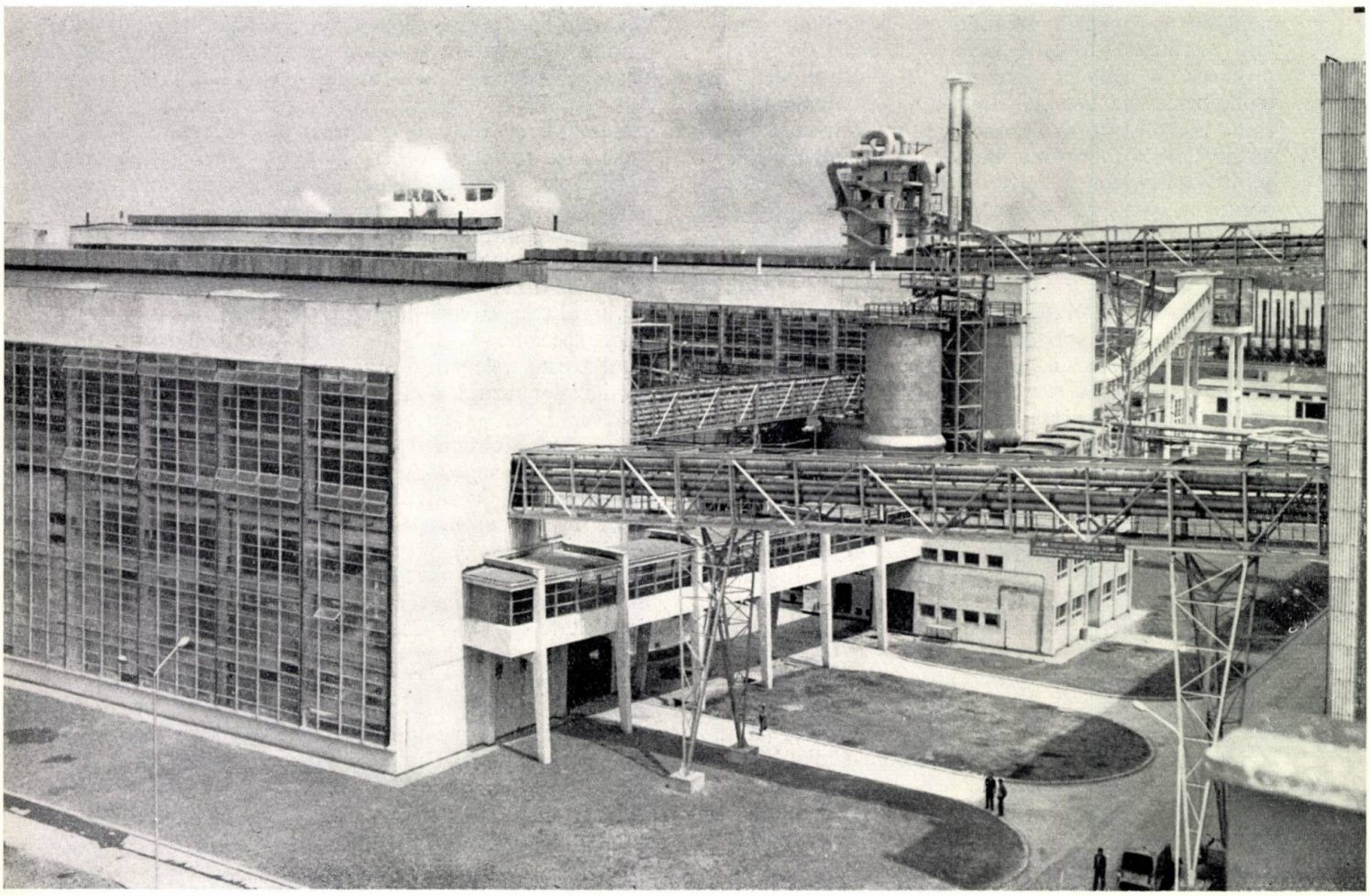
Din punctul de vedere al indicatorilor economici, față de vechile instalații situația se prezintă astfel:

	Instalația veche	Instalația nouă
Consumul de plumb pe tona de oxizi, t	1,033	0,925
Productivitatea muncii, %	100	300
Indice calitate, %	100	135

În urma îmbunătățirii indicatorilor, rentabilitatea acestei fabricații va crește cu 18%.

Prin intrarea în funcțiune a noii instalații de oxizi de plumb de la Combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej», industria noastră neferoasă se poate mîndri cu o nouă realizare la nivelul tehnicii celei mai avantajoase, care va da produse capabile să satisfacă cele mai exigente cerințe ale industriei de lacuri și vopsele.

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇



Un aspect de la Uzina de alumină — Oradea.

I. Moldovan și Galia Gruder

Lucrarea prezentă se înscrie pe linia realizărilor originale cerute cercetătorilor noștri pentru rezolvarea problemelor economiei țării noastre.

Această tehnologie are o importanță deosebită pentru sectorul industrial, folosind materii prime indigene sau materii prime titanifere din import, în aceeași măsură ca și în industria de îngrășăminte pe bază de fosfor.

UN NOU PROCES TEHNOLOGIC PENTRU OBȚINEREA BIOXIDULUI DE TITAN PIGMENT CU CARACTERISTICI SUPERIOARE

În domeniul producerii bioxidului de titan pigment în prezent are loc o acută competiție între cele două tehnologii fundamentale de fabricare: procedeul sulfuric și procedeul bazat pe clorurare.

Cu toate că, după cum rezultă din analiza prețurilor, TiO_2 din clorură are un preț de cost mai mare, noul procedeu se dovedește nu numai competitiv, ci cîștigă repede teren, în dauna procedeului sulfuric. În literatura de specialitate din ultimii ani se publică frecvent date edificatoare asupra dinamicii economice a procedeului prin clorurare cît și asupra proporțiilor investițiilor fundamentale și a cheltuielilor pentru cercetare pe această linie.

Primul procedeu industrial de clorurare a fost pus la punct de firma Du Pont, după cum rezultă din datele de literatură [1, 2], care a cheltuit numai pentru cercetările efectuate în acest domeniu în perioada 1940—1951 peste 9,4 mil. dolari, în continuare pînă în prezent cheltuielile fiind în permanentă creștere.

În S.U.A., producția de TiO_2 pe anul 1965 a fost de 694 mii t, principalele firme producătoare fiind Du Pont, Leonard Process Co. și Ampot, toate trei fiind în curs de trecere pe procedeul prin clorurare. În Europa, producția de TiO_2 se cifrează la circa 300 mii t, fiind, de asemenea, în creștere continuă. Un mare producător de TiO_2 este și Japonia.

Procedeul prin clorurare fiind acoperit riguros de patente, se constată o vie activitate de cercetare pentru obținerea de noi brevete bazate pe clorurare de către o serie de firme, care aplică în prezent procedeul sulfuric, dintre care unele practică deja în paralel ambele procedee sau se reprofilează pe clorurare [3, 4, 5].

Privind în ansamblu conjunctura economică a producției de TiO_2, se poate afirma că masiva creștere a producției de TiO_2 semnalată în ultimii ani (circa 1 400 000 t TiO_2 produse pe plan mondial în 1963) se datorește în cea mai mare parte punerii în funcțiune a noilor unități bazate pe clorurare, deoarece în ultimii ani nu se constată investiții importante pe linia TiO_2 prin procedeul sulfuric. A fost pusă chiar în discuție închiderea unor unități de capacitate mică prin procedeul sulfuric.

După cum rezultă și din articolul de analiză economică a situației în domeniul producției de TiO_2 [6], factorul decisiv în competiția dintre cele două procedee îl constituie calitatea produsului finit — TiO_2 pigment —, și nu costul pigmentului. Superioritatea pigmentului produs prin clorurare rezultă și din prețul actual al pigmenților [5]: TiO_2 anatas prin procedeul sulfuric — 173 £/t; TiO_2 rutil — 193 £/t; TiO_2 prin clorurare — 251 £/t.

Examinînd procedeele și brevetele actuale de producere a tetraclorurii de titan prin clorurarea materialelor titanifere, se constată că una dintre fazele cele mai complexe ale procedeelor o constituie cea de condensare a gazelor rezultate din clorurator la $TiCl_4$ lichidă.

Cu toate că temperatura de condensare a $TiCl_4$ este de 136°C, condensarea $TiCl_4$ gazoase trebuie efectuată la temperaturi cu mult mai scăzute, pentru a se evita pierderile mari de $TiCl_4$, aceasta prezentînd o tensiune de vapori ridicată chiar la temperatura ambiantă. Din această cauză, în unele instalații condensarea $TiCl_4$ gazoase se efectuează prin răcire cu $TiCl_4$ lichidă. În acest caz, pentru a se atinge o condensare cît mai avansată a $TiCl_4$ gazoase, este necesară reciclarea unor cantități mari de $TiCl_4$ lichidă, ceea ce duce la mărirea considerabilă a gabaritului instalației. O altă cale de realizare a unei condensări cît mai avansate a $TiCl_4$ gazoase constă în răcirea puternică (uneori pînă la punctul de fuziune a $TiCl_4$, deci la —24,8°C) a produselor de la clorurare, ceea

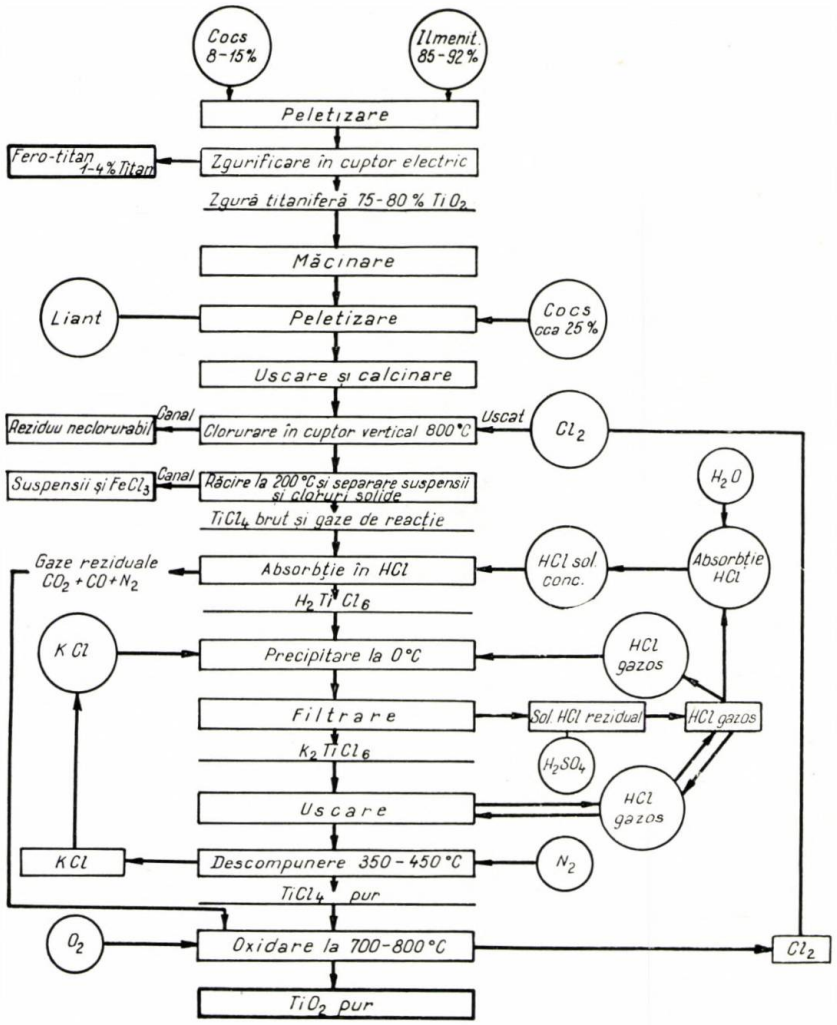


Fig. 1

ce implică folosirea instalațiilor frigorifice. În felul acesta, căile uzuale de condensare a $TiCl_4$ pînă la faza lichidă, concomitent cu o reducere cît mai avansată a pierderilor care se datoresc condensării incomplete, necesită introducerea în instalație a unor anexe voluminoase, mărirea gabaritului, a investițiilor și a numărului personalului de deservire, ceea ce se reflectă implicit asupra costului produsului finit. În această fază a procedeelor existente, o dificultate remarcabilă rezultă din faptul că $TiCl_4$ este un produs puternic fumigen, care hidrolizează în contact cu aerul umed și, ca atare, implică utilizarea unei aparaturi foarte etanșe, atît în fazele de prelucrare cît și la depozitare.

Tetraclorura de titan obținută prin condensare conține întotdeauna o serie de impurități, ca: $SiCl_4$, $AlCl_3$, $VOCl_3$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, $MgCl_2$. Există o bogată literatură de publicații și patente privitoare la purificarea prin diferite procedee a $TiCl_4$ tehnice, constînd, în ansamblu, din tratamente chimice menite să îndepărteze compușii vanadiului și din procedee fizice (distilare și rectificare) pentru separarea restului de impurități.

Atunci cînd se urmărește în final obținerea $TiCl_4$ de puritate avansată, necesară pentru tehnologia pigmenților cu caracteristici superioare sau a altor compuși cu un grad avansat de puritate (Ti metalic, $TiCl_3$ pentru catalizatori, TiO_2 pentru industria electronică etc.), nu pot fi evitate treptele de purificare menționate.

Procedeul IITRI, expus în esență în numeroase publicații [3, 6, 7, 8, 9, 10, 11], constă în tratarea soluțiilor de sulfați obținute prin flux obișnuit pe linia sulfurică cu HCl gazos în prezență de KCl, obținîndu-se sarea complexă K_2TiCl_6, care se descompune termic la $TiCl_4$ și KCl, KCl fiind reciclată în proces.

În felul acesta, tehnologia propusă de IITRI reprezintă de fapt devierea fluxului tehnologic al procedeului sulfuric pe o linie care îl îmbină pe acesta cu cel al clorurării, etapele de prelucrare a $TiCl_4$ pentru obținerea TiO_2 urmînd aceeași tehnologie cu cele din procesul de clorurare.

Un avantaj important al procedeului îl constituie puritatea ridicată a $TiCl_4$ obținute prin descompunerea termică a K_2TiCl_6.

Analiza noului procedeu scoate în evidență și anumite dezavantaje ale acestuia.

În urma arderii în oxigen a $TiCl_4$ pentru obținerea TiO_2 rezultă cantități de clor care nu poate fi reciclat în forma în care a fost elaborat procedeul. În vederea asigurării economicității procesului, apare necesitatea cuplării cu o instalație care să valorifice clorul rezultat (PVC sau altă consumatoare de clor). În ceea ce privește $FeSO_4$ și H_2SO_4 rezidual, se mențin neajunsurile procedeului sulfuric.

Asocierea factorilor arătați anterior duce la ridicarea prețului de cost al TiO_2 obținut prin noul flux tehnologic, asigurînd însă posibilitatea producerii unui pigment de calitate superioară, folosind ca punct de plecare vechile instalații, amortizate pe parcurs, care funcționează pe baza procedeului sulfuric.

Față de cele expuse, a fost elaborat un proces tehnologic original [12], constînd în esență din următoarele (fig. 1):

Ilmenitul, cu un conținut de peste 40% TiO_2, se amestecă cu cocsul de petrol, se peletizează și se

supune zgurificării în cuptor electric, rezultînd ca produs finit ferotitan și, concomitent, o zgură titaniferă cu un conținut de 75—80% TiO_2.

Zgura este prelucrată pe linia tehnologică obișnuită pentru clorurare (măcinare, amestecare cu cărbune, brichetare, calcinare). Materialul se clorurează într-un cuptor vertical, iar gazele rezultate sînt trecute prin dispozitive de desprăfuire și de separare a clorurilor volatile.

Pînă la acest punct, procedeul este identic cu cel obișnuit de clorurare, și în această fază intervine schimbarea fluxului tehnologic elaborată de noi.

Gazele de la clorurare, avînd o temperatură superioară celei de condensare a $TiCl_4$ (deci peste 136°C), sînt introduse în aparate de absorbție care conțin o soluție de acid mineral (HCl sau H_2SO_4).

Printr-o răcire adecvată, soluțiile de absorbție sînt menținute la temperaturi cuprinse între 5 și 50°C.

În cazul efectuării absorbției în soluții de HCl are loc un proces de chemosorbție, însoțit de formarea acidului hexaclorotitanic H_2TiCl_6.

Din soluțiile de acid hexaclorotitanic, răcite în jur de 0°C și saturate cu HCl gazos, se precipită, prin adăugare de KCl solidă, hexaclorotitanatul de potasiu, K_2TiCl_6.

K_2TiCl_6, după uscare, trece la descompunere termică, dînd $TiCl_4$ gazoasă și KCl solidă, aceasta din urmă reciclîndu-se în proces.

Clorul rezultat prin oxidarea $TiCl_4$ în vederea obținerii pigmentului, reintră în circuit la faza de clorurare.

Soluțiile concentrate în HCl, rezultate după filtrarea precipitatului de K_2TiCl_6, servesc drept sursă de HCl gazos (prin punerea în libertate a acestuia cu H_2SO_4 tehnic) și pot reintra în circuit, în funcție de necesitățile fluxului tehnologic, la fazele absorbție, precipitare sau uscare.

În felul acesta, fluxul tehnologic și bilanțul de materiale sînt practic închise prin reciclarea deșeurilor de fabricație. Principalul subprodus valoros rezultat — clorul de la descompunerea termică a $TiCl_4$ — nu mai este necesar să fie valorificat de către un consumator anex, străin fluxului normal de fabricație a $TiCl_4$ ca în cazul procesului IITRI, ci este reciclat integral în cuptorul de clorurare. Acidul clorhidric introdus la faza de absorbție se consumă în cantitatea stoichiometric necesară formării H_2TiCl_6, iar restul de HCl se regăsește în soluțiile puternic acide de la filtrare și se reintroduce în flux, în toate punctele unde este nevoie, sub formă de HCl gazos.

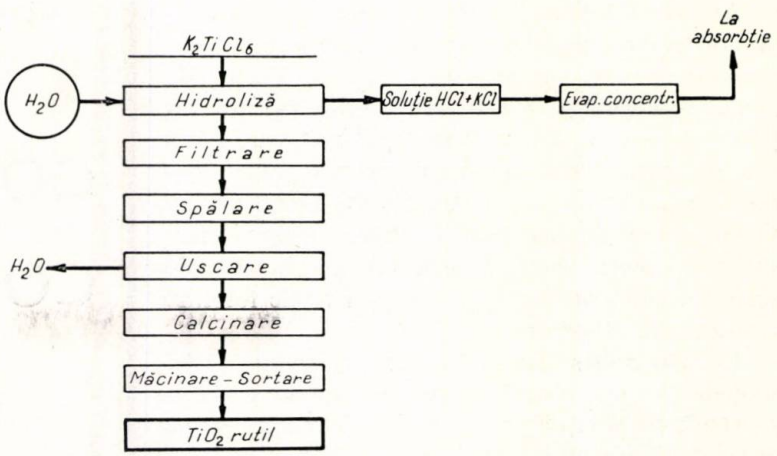


Fig. 2

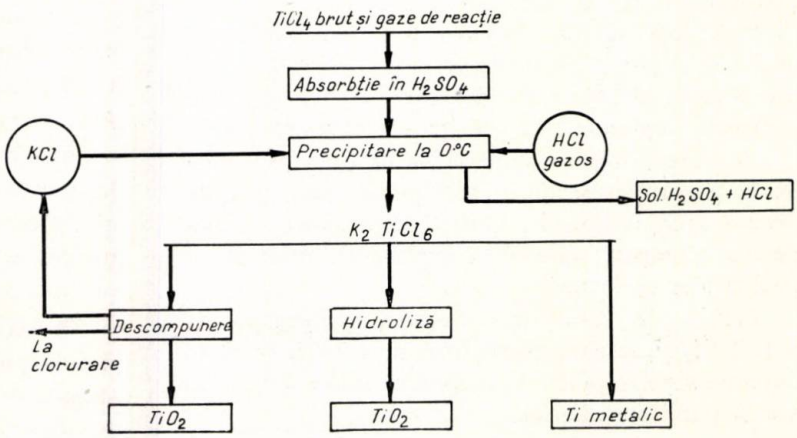


Fig. 3

K_2TiCl_6 poate fi prelucrat și pe linia hidrolizei directe (fig. 2). În acest caz, soluțiile rezultate de la hidroliză nu mai constituie un balast în fabricație, ca în cazul procedeului sulfuric, ci se recirculă (după concentrare sau resaturare cu HCl) la faza de absorbție.

Procesul de chemosorbție a $TiCl_4$ în soluții acide a fost verificat și în soluții de H_2SO_4 de diferite concentrații (fig. 3). În cazul acesta, în soluțiile de absorbție are loc formarea sulfatului de titanil $TiOSO_4$, care, prin saturare suplimentară cu HCl gazos, duce la obținerea în soluție a anionului $TiCl_6^{2-}$, fluxul tehnologic începînd de la acest punct fiind identic cu cel al procesului IITRI.

Din figura 3 rezultă posibilitățile de utilizare directă a K_2TiCl_6, care poate urma fie fluxul tehnologic din figura 1 (uscare-descompunere-oxidare), poate fi utilizat pentru hidroliză (fig. 2) sau drept materie primă pentru Ti metalic (prin reducere magneziotermică).

Prin procedeul elaborat se asigură gradul înalt de puritate al produselor finite, precipitarea K_2TiCl_6 din soluțiile de la absorbție fiind un proces selectiv.

Absorbția $TiCl_4$ gazoase, încălzite peste punctul de condensare, permite obținerea unor soluții concentrate în titan (de 60—100 g/l Ti), în funcție de modul de conducere a procesului. Efectuînd absorbția la temperaturi mai scăzute, la viteze liniare adecvate ale gazelor prin absorbere, se pot atinge concentrații ridicate la un grad de absorbție total într-un singur reactor de absorbție. În vederea măririi eficienței aparaturii, mărind raportul gaze/soluție de absorbție, se poate lucra la absorbții totale folosind o baterie de absorbere.

În felul acesta, absorbția $TiCl_4$ în soluții acide, studiată de noi, permite reținerea totală a $TiCl_4$ provenite de la clorurare, înlocuind diferitele sisteme de condensare și purificare printr-o singură operație — absorbție. Dată fiind selectivitatea procesului de precipitare a K_2TiCl_6, impuritățile care au ajuns în soluția de absorbție nu influențează în mod sensibil desfășurarea în continuare a procesului.

Procedeul permite evitarea totală a pierderilor de $TiCl_4$ în gazele reziduale de la clorurare. În cazul procedeelor obișnuite de clorurare, el este aplicabil și pentru captarea $TiCl_4$ din gazele reziduale.

În același timp, soluțiile acide de titan provenite de la absorbție permit o manipulare mai comodă decît a $TiCl_4$ lichide și pot servi drept materie primă pentru obținerea sărurilor complexe de titan cît și pentru alte prelucrări.

Fazele de precipitare, uscare, descompunere a K_2TiCl_6 și descompunere termică a $TiCl_4$ prezintă anumite aspecte practice și teoretice interesante, care vor fi publicate ulterior.

În concluzie, s-a reușit să se pună la punct o tehnologie originală de obținere a TiO_2 de puritate avansată, bazată pe procedeul de clorurare, care permite practic reciclarea subproduselor în cadrul unui flux tehnologic continuu de fabricație și eliminarea dificultăților rezultate de pe urma manipulării $TiCl_4$ lichide.

Bibliografie

1. * * * În: Chem. Ind., nr. 5, 30 ian. 1965, p. 229.
2. * * * În: Engng. News, nr. 18, ian. 1965, p. 81.
3. * * * În: Europ. Chem. News, 27 mart. 1964, p. 26.
4. * * * În: Europ. Chem. News, 25 mai 1962, p. 24.
5. * * * În: Europ. Chem. News, 5 noiemb. 1965, p. 6.
6. Banciu, A. S. Aspecte tehnico-economice în fabricarea bioxidului de titan, În: Rev. Chim. 17, nr. 2, febr. 1966, p. 94.
7. * * * În: Pat. S.U.A., nr. 2857243, 21 oct. 1958.
8. * * * În: Pat. Olanda, nr. 96652, 16 ian. 1961.
9. * * * În: Chem. Engng. News, nr. 12, 23 mart. 1964, p. 47.
10. * * * În: Canad. Chem. Proc., nr. 4, apr. 1964, p. 86.
11. * * * În: Oil Paint Drug Reporter, 23 mart. 1964, p. 4.
12. * * * În: Brevet al Republicii Socialiste România, nr. 49096, 1965, M.I.C., Moldovan, I. și Gruder, G. inregistrat 21 ian. 1965.

I. Ciolan

CONTRIBUȚII LA ST COLOANELOR DE CR

În această lucrare sînt prezentate cîteva dintre principalele elemente de funcționare a coloanelor de cristalizare continuă.

Considerăm o coloană verticală de secțiunea *A* cu suprasaturatorul la partea superioară și desaturatorul *3* la partea inferioară, reprezentată în figura 1. Presupunem coloana în regim staționar de funcționare.

În coloană, cristalele formate prin suprasaturare la partea superioară cad sub influența gravității; ajungînd la bază sînt topite. Lichidul rezultat urcă printre cristalele descendente, antrenînd impuritățile pe care le conțin.

Procesul de purificare constă în separarea produsului pur de dizolvant și de impuritățile existente în soluția primară introdusă în suprasaturatorul *1* și îndepărtarea lor ca soluție epuizată *E*. În continuare, considerăm cazul impurităților care rămîn mereu în soluție. Lăsăm deci de o parte situațiile în care:

— impuritățile sînt adsorbite pe suprafața cristalelor;

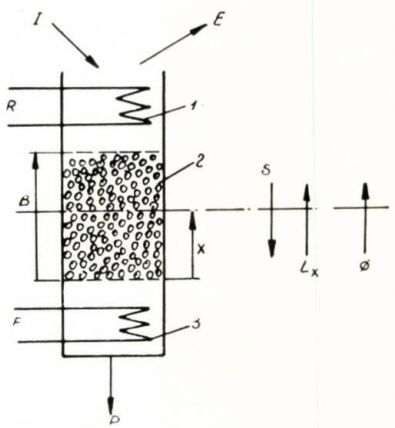


Fig. 1. Coloana de cristalizare în contracurent:
1 — suprasaturator; *2* — pat de cristale descendente; *3* — desaturator.

— impuritățile intră în rețeaua cristalelor substanței de purificat;

— impuritățile formează cristale proprii în condițiile de temperatură și concentrații ale coloanei.

)IUL FUNCȚIONĂRII
TALIZARE CONTINUĂ

Presupunem că soluția se află în majoritate în exteriorul cristalelor din coloană, aderentă, și parțial în cavitățile acestora.

Bilanțul de materiale pentru partea inferioară a coloanei cuprinzînd desaturatorul și coloana pînă la cota x este:

$$S_x = L_x + p \tag{1}$$

în care S_x se compune din cristale și lichidul antrenat de ele, aderent sau în cavități.

Bilanțul termic este:

$$S_x \cdot h_s + f = L_x \cdot h_1 + p \cdot h_{l_0} \tag{2}$$

în care h_{l_0} este entalpia topiturii de produs pur și:

$$f = \Phi + p \cdot H_{l_0} \tag{3}$$

Din relațiile (2) și (3) rezultă:

$$S_x \cdot h_s + \Phi = L_x \cdot h_1$$

sau:

$$\Phi = L_x \cdot h_1 - S_x \cdot h_s \tag{4}$$

care cu relația (1) duce la:

$$S_x = \frac{p \cdot h_1 + \Phi}{h_1 - h_s} \tag{5}$$

și:

$$L_x = \frac{p \cdot h_s + \Phi}{h_1 - h_s} \tag{6}$$

Bilanțul de materiale pentru suprasaturator este:

$$i = e + p \tag{7}$$

iar cel termic:

$$i \cdot h_i + \Phi - r - e \cdot h_e = 0 \tag{8}$$

Rezultă, eliminînd pe e între relațiile (7) și (8):

$$i\,(h_i - h_e) + \Phi - r + p \cdot h_e = 0. \tag{9}$$

Putem defini randamentul de separare a coloanei:

$$\eta_c = \frac{p}{i} = \frac{r - \Phi}{i \cdot h_e} - \frac{h_i - h_e}{h_e}. \tag{10}$$

Eliminînd pe Φ între relațiile (6) și (9) rezultă:

$$i\,(h_i - h_e) + L_x\,(h_l - h_s) + p\,(h_e - h_s) - r = 0 \tag{11}$$

Constatăm că suma $L_x\,(h_l - h_s) - p \cdot h_s = \Phi$ (11a) evident nu depinde de cota x.

Putem defini un randament frigorific η_f:

$$1/\eta_f = \frac{r}{p} = \frac{h_i - h_e}{\eta_c} + \frac{L_x\,(h_1 - h_s)}{p} + (h_e - h_s) \tag{12}$$

evident maxim pentru $L_x = 0$. Eliminînd L_x între relațiile (6) și (12) se obține:

$$1/\eta_f = \frac{h_i - h_e}{\eta_c} + \frac{\Phi}{p} + h_e. \tag{13}$$

Relațiile menționate pot fi utile în experimentarea, proiectarea și controlul funcționării coloanelor de cristalizare continuă.

Notații

A — secțiunea coloanei, m²;
B — înălțimea totală a patului de cristale, m;
E — soluția epuizată ieșită din suprasaturator, kg/h;
F — căldura cedată de încălzitorul desaturatorului, kcal/h;
I — soluția proaspătă intrată în suprasaturator, kg/h;
L_x — fluxul de material ascendent în raport cu coloana, la cota x, kg/m²·h;
P — produsul pur obținut din coloană, kg/h;
R — căldura preluată de răcitorul suprasaturatorului, kcal/h;
S_x — fluxul de material descendent în raport cu coloana la cota x, kg/m²h;

$e = \frac{E}{A}$, kg/m²·h;

$f = \frac{F}{A}$, kcal/m²·h;

$i = \frac{I}{A}$, kg/m²·h;

h — entalpia specifică, kcal/kg: (e), soluție epuizată; (i), soluție proaspătă; (l), material ascendent la cota x; (l_0), lichid la cota $x = 0$; (s), material descendent la cota x;

$p = \frac{P}{A}$, kg/m²·h;

$r = \frac{R}{A}$, kcal/m²·h;

Φ — fluxul termic prin coloană, kcal/m²·h;
η_c — randamentul coloanei, kg produs/kg soluție proaspătă;
η_f — randamentul frigorific, kcal/kg produs.

Bibliografie

1. Ciolan, I. și Cornilescu, A. În: Rev. Chim., 16, 1965, p. 98–100.

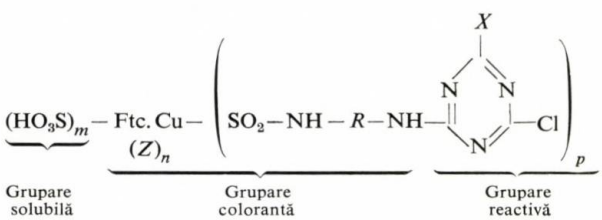
Felicia Brodman, Lydia Teodorescu, A. Săvulescu şi G. Niculescu

SULFOCLORURAREA FTALOCIANINEI DE CUPRU*

Coloranţii ftalocianinici reactivi ca şi pigmenţii de la care derivă se remarcă atît prin rezistenţe coloristice deosebite cît şi prin nuanţe curate, strălucitoare; sînt utilizaţi la vopsirea fibrelor celulozice.

Apariţia acestor coloranţi este de dată relativ recentă (anul 1957) şi, datorită proprietăţilor lor, continuă să reprezinte şi în prezent obiectul multor cercetări şi studii.

În constituţia coloranţilor ftalocianinici reactivi sînt cuprinse trei grupări specifice acestui tip de coloranţi, îmbinate intramolecular, aşa cum rezultă din următoarea formulă:



în care:

Ftc.Cu reprezintă radicalul ftalocianinei de cupru;

Z = H, $SO_2N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$

R = rest organic arilic bivalent cu sau fără grupe solubilizante;

X = Cl, NH_2, rest organic (amină organică);

R_1, R_2 = H, radical hidrocarbonat;

$m = 0-3$;

$n = 0-3$;

$p = 1-4$;

$m + n + p = 4$.

Pentru realizarea acestor coloranţi se cunosc două căi de sinteză, şi anume:

Metoda A

1. Condensarea ftalocianinei sulfoclorurate cu o diamină.

2. Produsul obţinut se condensează cu clorură de cianuril nesubstituită şi se obţine un colorant bireactiv. Transformarea colorantului bireactiv în colorant monoreactiv se poate efectua în două moduri:

a) colorantul bireactiv se condensează la al doilea clor al clorurii de cianuril cu amoniac sau cu o amină organică;

b) produsul obţinut la faza *1* se condensează cu clorură de cianuril substituită la un atom de clor.

Metoda B

1. Condensarea clorurii de cianuril cu diamina în raport molar 1 : 1 sau 1 : 2.

2. Condensarea produsului de reacţie cu ftalocianina sulfoclorurată. Se obţine un colorant bireactiv (pentru raportul 1 : 1) sau un colorant monoreactiv (pentru raportul 1 : 2).

Colorantul bireactiv poate fi transformat în monoreactiv prin condensarea cu amoniac sau amină organică (pct. *a*).

Se constată că pentru ambele căi de preparare este comună, ca materie primă, ftalocianina sulfoclorurată.

Obţinerea acestui produs reprezintă în sine o fază extrem de delicată, datorită caracteristicilor sale şi deoarece în mare măsură calitatea sulfoclorurii condiţionează calitatea coloranţilor finali, se prezintă în cele ce urmează unele date în legătură cu sinteza ftalocianinei sulfoclorurate cu atît mai mult cu cît aceasta poate fi utilizată ca materie primă şi pentru alte clase de coloranţi ftalocianinici.

Formula generală a ftalocianinei de cupru sulfoclorurate este:

Ftc.Cu$\begin{matrix}(SO_3H)m\\(SO_2Cl)n\end{matrix}$

în care:

Ftc.Cu reprezintă radicalul ftalocianinei de cupru;

$m = 0-3$;

$n = 1-4$;

$m+n \leqslant 4$.

Derivaţii sulfocloruraţi ai ftalocianinei de cupru se obţin prin reacţii de substituţie directă, reuşind să se introducă pînă la patru grupe SO_2Cl în moleculă.

Se acceptă în general că grupele — SO_2Cl intră în poziţia 3.

Astfel, un derivat tetrasubstituit al ftalocianinei de cupru, cu trei grupe sulfocloro, poate avea formula indicată în figura 1.

Funcţie de metoda de preparare adoptată se pot obţine produse cu un conţinut diferit de grupe — SO_2Cl în molecula ftalocianinei. Astfel:

A. Prin tratarea directă a ftalocianinei de cupru cu acid clorsulfonic se obţin produşi substituiţi cu maximum trei grupe — SO_2Cl în moleculă; pe această cale, datorită condiţiilor de reacţie, se formează un echilibru între grupele — SO_2Cl şi — SO_3H, astfel că întotdeauna rezultă produşi cu cel puţin o grupă SO_3H.

* Nota 1. Coloranţi ftalocianinici reactivi de tip triazinic.

În general, metodele cunoscute duc la formarea de produși tetrasubstituiți.

B. Adaosul de cloruri acide, PCl_5 sau $SOCl_2$, în condițiile metodei prezentate la punctul *A*, duce la formarea de sulfocloruri ftalocianinice libere de grupe — SO_3H. Pe această cale se pot obține tetrasulfocloruri, deoarece prezența clorurilor acide asigură trecerea eventualelor grupe — SO_3H în grupe — SO_2Cl.

C. Acizii sulfonici ai ftalocianinei de cupru se transformă în sulfocloruri sub acțiunea acidului clorsulfonic și eventual a clorurilor acide. Metoda se utilizează în special pentru obținerea de sulfocloruri ftalocianinice, care conțin grupele — SO_2Cl în poziția 4 a nucleelor benzenice. Acizii sulfonici corespunzători se obțin prin sinteza ftalocianinei-4-sulfonate din acid 4-sulfoftalic. Sub acțiunea acidului clorsulfonic asupra unei ftalocianine mono-, bi- sau trisulfonate obținute din acid 4-sulfoftalic se obțin ftalocianine sulfoclorurate care posedă grupele — SO_2Cl atît în poziția 3 cît și în poziția 4.

Partea experimentală

Deoarece scopul final al cercetărilor noastre a fost obținerea de coloranți ftalocianinici reactivi, produse solubile în apă, încercările de laborator s-au orientat, de preferință, spre obținerea de ftalocianine sulfoclorurate tetrasubstituite, care pot conține și grupe sulfonice, produse care constituie în general materia primă pentru coloranții reactivi.

În încercările de laborator s-a pornit de la ftalocianina albastră de cupru, forma alfa sau beta, produs uscat și măcinat, de concentrație 97—99%, realizat în instalație-pilot.

Au fost abordate metodele mai avantajoase de sulfoclorurare directă (*A* și *B*) la care, în principiu, modul de lucru a constat în următoarele:

Într-un balon de sulfonare s-a introdus acid clorsulfonic distilat, în care, la temperatura de 35—40°C, s-a adăugat sub agitare în circa o jumătate de oră ftalocianina de cupru. În 20—30 min s-a ridicat temperatura la valori cuprinse între 120 și 145°C și s-a menținut între $2^1/_2$ și 5 ore la temperatura de regim dorită.

În unele cazuri, masa de reacție obținută, răcită la 30—40°C, s-a trecut peste apă cu gheață, astfel ca temperatura de diluare să nu depășească 3°C; după 15—20 min de agitare s-a filtrat și s-a spălat pasta de ftalocianină sulfoclorurată cu apă răcită cu gheață.

În alte cazuri, după menținerea la temperatura de regim, sulfomasa s-a răcit la 75—85°C și s-a picurat sub agitare clorura de tionil menținînd apoi, 1—2 ore, la aceeași temperatură.

În continuare, masa de reacție s-a diluat și prelucrat după indicațiile arătate.

Se menționează că, la unele încercări, la diluarea masei sulfoclorurate s-a adăugat și NaCl în apă cu gheață. În încercările efectuate după modul de lucru expus s-au folosit unele indicații din literatura de specialitate și s-au variat și studiat anumiți parametri.

În tabela 1 se prezintă cîteva încercări, la care sînt indicați reactanții, temperatura și durata de regim, precum și modul de prelucrare ulterior reacției; rezultatele obținute au fost apreciate pe baza raportului existent între elementele determinante pentru structură, și anume Cu, Cl și S, raport sta-

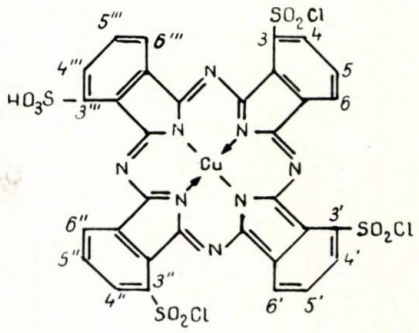


Fig. 1

bilit în urma analizelor respective pe produsul pur obținut.

Raportul teoretic Cu : Cl : S s-a obținut prin raportarea conținutului procentual de Cu, Cl și S din sulfoclorurile posibile, ca substanțe pure, așa cum se poate constata din tabela 2.

Din compararea rezultatelor expuse în tabela 1 se desprind următoarele concluzii:

— În condițiile sintezei cu adaos de clorură de tionil se realizează o sulfoclorurare avansată, obținîndu-se tetrasulfoclorura sau un amestec de tetra- și trisulfoclorură, în cazul în care excesul de acid clorsulfonic este mai scăzut. La un exces mai mic de acid clorsulfonic se obține același amestec, dacă temperatura de regim este mai mare.

— Cu privire la raportul între ftalocianina de cupru și acidul clorsulfonic se constată că, în condiții similare de temperatură, de regim și durată, se obțin sulfoclorurări mai scăzute atunci cînd raportul este mai mic. Astfel, la raportul 1 : 5 s-a obținut ftalocianină de cupru disulfocloro disulfonată. La raportul 1 : 8 la 1 : 12, ftalocianinasulfoclorurată conține două pînă la patru grupe — SO_2Cl, funcție și de celelalte condiții de lucru.

— Înlocuirea clorurii de tionil cu clorură de sulfuril produce o micșorare a gradului de sulfoclorurare (comparație între operațiile 4 și 16 din tabela 1).

Ftalocianina sulfoclorurată, ca toate sulfoclorurile, este un produs labil — în mediu apos chiar la temperatura ordinară se hidrolizează, trecînd în acidul sulfonic respectiv. Trisulfoclorura sub formă de pastă apoasă — așa cum rezultă din sinteză — se poate păstra cîteva zile la rece (2—8°C), fără a-și pierde activitatea corespunzătoare pentru prepararea coloranților reactivi.

S-au efectuat determinări ale gradului de hidroliză și s-a constatat că la un produs pastă cu trei grupe — SO_2Cl și o grupă — SO_3H hidrolizează 15—20% din totalul grupelor sulfocloro în interval de 15 zile, chiar la păstrare la rece.

Sulfoclorura purificată și uscată este stabilă. Aceasta se obține prin spălarea cu apă distilată răcită la 2—5°C a unei probe din pastă, pentru eliminarea excesului de acid mineral; spălarea se face pe un filtru Gooch G3, și produsul trebuie uscat imediat pe placă poroasă.

Tabela 1

Nr. şarjă	Ftc.Cu uscată, g	Acid clorsulfonic (*A*), g	Clorură tionil (*B*), g	Raport reactanţi	Temperatură de reacţie pt. (*A*), °C	Timp de reacţie pt. (*A*), h	Temperatură de reacţie pt. (*B*), °C	Timp de reacţie pt. (*B*) h	Apă, g	Gheaţă, g	NaCl, g	Cupru, %	Clor, %	Sulf, %	Raport obţinut Cu : Cl : S	Raport teoretic Cu : Cl : S	Substanţă rezultată
1	28	250	98	1 : 9 : 3	130—132	4	80	1	225	1 300	130	1,9	4,1	3,9	1 : 2,2 : 2	1 : 2,23 : 2,02	$Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$
2	28	250	98	1 : 9 : 3	130—132	4	80	1	250	1 100	—	—	9,69	9,13	— : 2,15 : 2,02	1 : 2,23 : 2,02	$Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$
3	27	252	—	1 : 9	130—133	4	—	—	235	1 400	132	—	7,5	10,5	— : 1,43 : 2,01	1 : 1,4 : 2,02	Amestec 1 : 1 de $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$ şi $Ftc.Cu\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
4	19,5	150	60	1 : 7,5 : 3	130—135	4,5	75—80	1	200	900	90	5,27	10,22	9,18	1 : 1,95 : 1,76	1 : 1,95 : 1,76	Amestec 1 : 1 de $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$ şi $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_3$
5	23	110	20	1 : 5 : 1	140—145	3	85	2	200	900	90	—	7,58	7,96	— : 1,92 : 2,02	1 : 1,95 : 2,02	Amestec 1 : 1 de $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$ şi $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\(SO_3H)\end{matrix}$
6	20	240	—	1 : 12	140—141	2,5	—	—	200	900	—	4,17	8,54	7,3	1 : 2,04 : 1,75	1 : 1,95 : 1,75	Amestec 1 : 1 de $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_3$ şi $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$
7	25	200	—	1 : 8	140—145	4—5	—	—	200	900	—	5,1	10,56	10,4	1 : 2,01 : 2,03	1 : 1,95 : 2,02	Amestec 1 : 1 de $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$ şi $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$
8	28,8	150	—	1 : 5	135—140	4	—	—	150	700	—	—	6,35	11	— : 1,16 : 2,02	1 : 1,12 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$
9	25	200	—	1 : 8	140	4	—	—	200	900	—	—	7,8	9,28	— : 1,7 : 2,02	1 : 1,68 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
10	25	200	—	1 : 8	120—130	3,5	—	—	200	900	—	5,05	7,52	10,99	1 : 1,48 : 2,15	1 : 1,40 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$ şi $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$
11	62,5	500	—	1 : 8	140—145	4—4,5	—	—	500	2 200	—	—	9,12	11	— : 1,68 : 2,02	1 : 1,68 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
12	62,5	500	—	1 : 8	140—145	4—4,5	—	—	500	2 200	—	4,1	7	—	1 : 1,68 : —	1 : 1,68 : —	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
13	62,5	500	—	1 : 8	140—145	4—4,5	—	—	500	2 200	—	4	6,9	7,65	1 : 1,71 : 1,92	1 : 1,68 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
14	250	2 000	—	1 : 8	140—145	4—4,5	—	—	2000	8 800	—	4,6	8,15	9,7	1 : 1,78 : 2,09	1 : 1,81 : 2,02	Amestec 3 : 1 de $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$ şi $Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4$
15	87	700	—	1 : 8	140—145	4—4,5	—	—	700	3 100	—	5,23	7,8	11	1 : 1,5 : 2,1	1 : 1,53 : 2,02	Amestec 1 : 3 de $Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$ şi $Ftc.Cu\begin{matrix}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{matrix}$
16	20	150	70 SO_2Cl_2	1 : 7,5 : 3,5	130—135	4	70	1	200	900	—	4,94	5,96	10,3	1 : 1,2 : 2,08	1 : 1,12 : 2,02	$Ftc.Cu-\begin{matrix}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$

Tabela 2

Substanța	Greutatea moleculară	Cu, %	Cl, %	S, %	Raportul teoretic Cu : Cl : S pentru o parte Cu
$Ftc.Cu-(SO_2Cl)_3 = A$	871,5	7,28	12,2	11	1 : 1,68 : 1,51
$Ftc.Cu\begin{cases}SO_2Cl\\(SO_3H)_3\end{cases} = B$	914,5	6,95	3,88	14	1 : 0,56 : 2,02
$Ftc.Cu\begin{cases}(SO_2Cl)_2\\(SO_3H)_2\end{cases} = C$	933	6,8	7,6	13,72	1 : 1,12 : 2,02
$Ftc.Cu\begin{cases}(SO_2Cl)_3\\SO_3H\end{cases} = D$	951,5	6,68	11,2	13,45	1 : 1,68 : 2,02
Amestec 1 : 1 din *C* și *D*	—	6,74	9,4	13,59	1 : 1,40 : 2,02
Amestec 1 : 3 din *C* și *D*	—	6,72	10,3	13,52	1 : 1,53 : 2,02
$Ftc.Cu-(SO_2Cl)_4 = E$	970	6,55	14,62	13,2	1 : 2,23 : 2,02
Amestec 1 : 1 din *D* și *E*	—	6,62	12,91	13,33	1 : 1,95 : 2,02
Amestec 3 : 1 din *D* și *E*	—	6,65	12,05	13,39	1 : 1,81 : 2,02
Amestec 1 : 1 din *A* și *E*	—	6,92	13,41	12,1	1 : 1,95 : 1,76

Sulfoclorura astfel obținută poate avea un conținut de 10—25% apă de cristalizare, conținutul fiind legat probabil de structura sulfoclorurii.

Principiul metodei de analiză

Determinarea structurii produselor de reacție s-a bazat pe dozarea elementelor Cu, Cl și S.

Dozarea s-a efectuat pe substanță purificată și uscată, conform indicațiilor anterioare.

Pentru aceasta probele de produs s-au dezagregat prin combustia substanței organice în atmosferă de oxigen și prinderea produselor de ardere într-o soluție alcalină.

Clorul se determină dintr-o probă acidulată cu acid azotic pînă la $pH = 3,5$ prin tratare cu $Hg(NO_3)_2$ 0,025 *n* în prezență de albastru de metilen și difenilcarbazonă.

Cuprul și sulful se determină dintr-o altă probă acidulată cu acid clorhidric și adusă la balon cotat.

Dintr-o parte alicotă se determină gravimetric sulfatul prin precipitare cu clorură de bariu, iar dintr-o altă parte alicotă se determină cuprul colorimetric prin extracție la $pH = 8—8,5$ cu dietilditiocarbamat de plumb în soluție cloroformică.

Pentru dozarea ftalocianinei sulfoclorurate în pastă s-a pus la punct o metodă de analiză, al cărui principiu constă în determinarea numărului de grupe $-SO_2Cl$ prin condensarea sulfoclorurii cu o cantitate determinată de *o*-anisidină. Metoda se completează cu determinarea concentrației pastei de sulfoclorură prin dozarea cuprului, polarografic.

Sulfoclorurile obținute în cadrul studiului efectuat și caracterizate analitic au fost utilizate pentru sinteze de coloranți reactivi.

Indicate pentru prepararea colorantului reactiv de tipul Cibacrontürkisblau G s-au dovedit a fi sulfoclorurile realizate în condițiile de lucru ale operațiilor 11—15 din tabela 1.

Bibliografie

1. Ulmann's Enzyklopädie, ed. 1962, **13**, p. 708, 710.
2. Venkataraman, K. The Chemistry of Synthetic Dyes, ed. 1952, New York, **2**, p. 1 135.
3. * * * În: Brevet german DBP 1137154, 1958.
4. * * * În: Brevet francez 1181249, 1957.
5. * * * În: Brevet englez 866513, 1961.
6. * * * În: Brevet englez 921425, 1963.
7. * * * În: Brevet S.U.A. 3053849, 1962.
8. * * * În: Brevet elvețian 347925, 1960.
9. * * * În: Brevet S.U.A. 3057873, 1962.
10. Reichel, I. și Palea, R. În: C. A. **58**, 1963.
11. * * * În: Brevet englez 952606, 1964.
12. * * * În: Brevet german DBP 1091259, 1957.
13. * * * În: Brevet englez 515637, 1937.
14. * * * În: Brevet S.U.A. 3037030, 1962.
15. Moser, F. și Thomas, A. Phtalocyaninecompounds, ed. 1963, New York, p. 214.
16. * * * În: Brevet francez 838935, 1939.
17. * * * În: Brevet S.U.A. 2288478, 1942.
18. * * * În: Brevet elvețian 365814, 1963.

Dozările cuprului, clorului și sulfului au fost efectuate de către tov. R Petcov, F. Saharovici, Gh. Dominișteanu din cadrul laboratorului Analize II din ICECHIM.

O. Popa, I. Gros şi H. Knall

ASUPRA UNOR CARACTERISTICI ALE COPOLIMERILOR STIREN-DIVINILBENZEN ŞI CATIONIŢILOR DE TIP VIONIT CS-2 CU DIFERITE GRADE DE RETICULARE

Printre avantajele care au favorizat schimbătorii de ioni pe bază de răşini de polimerizare faţă de cei pe bază de răşini de policondensare se pot enumera rezistenţa chimică şi termică mai bune, posibilitatea de a influenţa în timpul preparării unele proprietăţi, cum ar fi gradul de reticulare şi mărimea particulelor. Cel mai mare succes au avut răşinile pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen (DVB) [1–8].

Prin dozarea conţinutului de DVB, reticularea copolimerului poate fi condusă după dorinţă, cantitatea de DVB pur fiind o mărime a gradului de reticulare. În general, se lucrează cu schimbători de ioni cu un conţinut în DVB de 8–12%. În scopuri speciale, conţinutul în DVB se poate micşora pînă la 0,5% sau se poate mări pînă la 25% [9]. Polimerizarea se face în suspensie [3, 4], introducînd amestecul de monomeri la care s-a adăugat un iniţiator de polimerizare, de exemplu: peroxid de benzoil [3, 4, 6, 11–13] sau nitritul acidului azobis-izobutiric, peroxid de diluaril, peroxid de diacetil, perbenzoat de *terţ*-butil, într-o soluţie apoasă la care s-a adăugat un stabilizator de suspensie, ca de exemplu: promulsin, alcool polivinilic [15], oleat de sodiu, metacrilat de sodiu, silicat de magneziu, fosfat tricalcic [14], bentonită [12], sulfat de bariu, hidroxil apatită, oxalat de calciu, sulfură de zinc, carbonat de magneziu, talc, hidroxid de aluminiu, hidroxid de magneziu etc.

Stabilizatorul se adaugă în proporţie de 0,001–5% faţă de cantitatea de apă. Pentru reducerea tensiunii superficiale se adaugă agenţi activi de suprafaţă, 0,1–10% faţă de masa de stabilizator, cum ar fi: monoesteri ai acizilor graşi cu alcooli polivalenţi, alchilsulfamide, polietilenoxid, izooctilfenol oxietilat, acizi şi alcooli oxietilaţi. De asemenea, se poate adăuga la amestecul de monomeri un dizolvant organic în cantitate de 1–2% faţă de monomeri, perlele de polimeri fiind mai elastice şi mai rezistente la sulfonare. Drept dizolvant se pot folosi: hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xilen, etilbenzen), hidrocarburi alifatice (benzină p.f. = 100–140°C), hidrocarburi halogenate (clorbenzen, brombenzen, percloretilen CCl_4) [17], alcooli (butanol, dodecanol), eteri (difenileter, dihexileter). Dacă se adaugă mai mult dizolvant organic se obţin perle cu rezistenţă scăzută, iar cu un conţinut de peste 10% dizolvant se obţin răşini poroase.

Raportul dintre monomeri şi mediul de suspensie se ţine în limite variate de la 1 : 2–1 : 8 [11,16]. Mărimea picăturilor de monomer în mediul de suspensie depinde de natura stabilizatorului de suspensie, de viscozitatea soluţiei şi de agitare. În cele mai multe scopuri se preferă perle de mărimea ~ 0,2–0,8 mm.

Temperatura de polimerizare se menţine între 80 şi 90°C [6, 9, 11, 12]. Timpul de polimerizare variază foarte mult, de la 2 [13] la 20 ore [6, 12].

După cum se ştie, o măsură a gradului de reticulare, a conţinutului în DVB al copolimerului δ constituie coeficientul de umflare al copolimerului în dizolvant organic, respectiv al cationitului în apă. Datele din literatura de specialitate în acest sens sînt foarte sumare şi variate [5, 10, 18].

În vederea stabilirii unei dependenţe între conţinutul de DVB al copolimerului, respectiv al cationitului de tip Vionit CS-2, şi gradul lor de umflare, precum şi a unei metode simple de analiză, s-au preparat în laborator o serie de copolimeri stiren-DVB şi cationiţi de tip Vionit CS-2 cu conţinut în DVB de 2–16%.

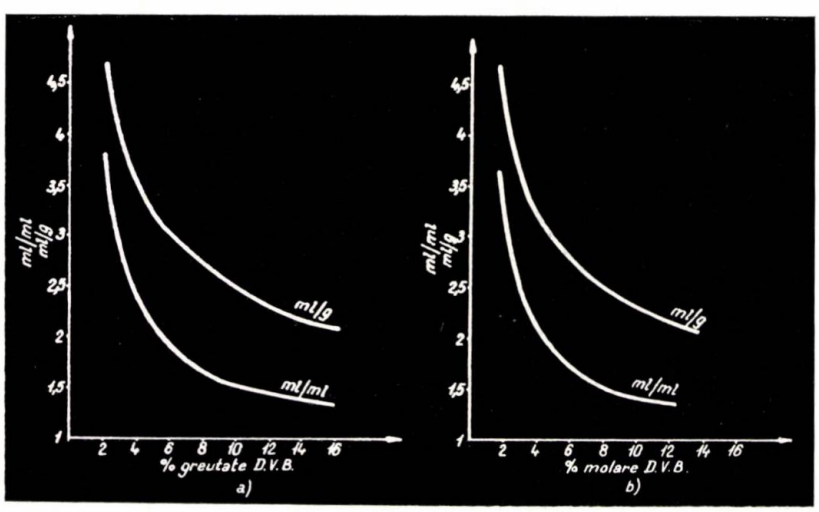


Fig. 1.
Coeficientul de umflare al copolimerului în toluen.

Copolimer stiren-DVB

La probele de copolimer preparate în laborator s-a determinat coeficientul de umflare în toluen. Dependenţa coeficientului de

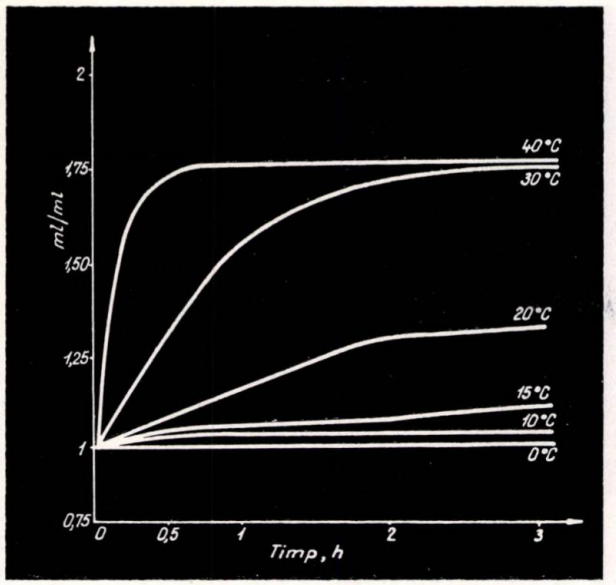


Fig. 2.
Coeficientul de umflare în toluen al copolimerului stiren — divinilbenzen, funcţie de timp la diferite temperaturi.

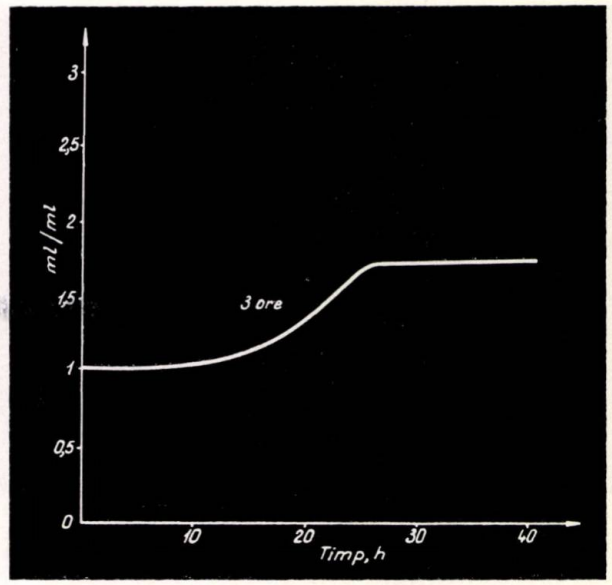


Fig. 3.
Coeficientul de umflare în toluen al copolimerului stiren — divinilbenzen, funcţie de temperatură.

umflare al copolimerului funcţie de conţinutul în DVB este redată în figura 1. Conţinutul în DVB s-a exprimat atît ca procente în greutate, cît şi ca procente molare faţă de amestecul de monomeri iniţiali. Coeficientul de umflare s-a exprimat ca raportul între volumul umflat al copolimerului în toluen după 24 de ore la temperatura de 23—24°C şi volumul iniţial (ml/ml), respectiv greutatea iniţială (ml/g).

Determinările de laborator au arătat o dependenţă a coeficientului de umflare faţă de temperatura de lucru şi granulaţia copolimerului.

Influenţa temperaturii de lucru este destul de pregnantă şi este redată în figurile 2 şi 3. Din alura curbelor se observă că la temperaturi cuprinse între 0 şi 10°C practic nu are loc o variaţie a volumului de copolimer chiar şi după 3 ore. La 40°C, însă, copolimerul se umflă rapid, ajungînd după 30 min la volumul final.

Totodată, s-a observat că dependenţa coeficientului de umflare de temperatură este caracteristică numai anumitor dizolvanţi. În clorură de metilen, de exemplu, umflarea se face rapid în cîteva minute, independent de temperatură (interval 0—40°C). La acelaşi conţinut în DVB coeficientul de umflare depinde de dizolvantul cu care se face determinarea (tabela 1).

Coeficientul de umflare este influenţat şi de granulaţia copolimerului, astfel fracţiunile mai mici se umflă mai puternic decît cele mari. De exemplu, după 3 ore de umflare în toluen s-au înregistrat valorile din tabela 2.

Coeficientul de umflare depinde şi de modul de obţinere a copolimerului. Astfel, copolimerii obţinuţi fără adaos de dizolvant organic se umflă mai încet decît copolimerii cu adaos de dizolvant organic. Adaosul de dizolvant organic duce la o copolimerizare mai uniformă, probabil atît din punctul de vedere al distribuţiei DVB, cît şi al greutăţii moleculare.

Pentru a obţine valori reproductibile şi caracteristice la determinarea coeficientului de umflare în toluen se recomandă să se lucreze la temperaturi de 25°C timp de 3 ore, asupra unei fracţiuni restrînse de copolimer. În caz că se lucrează la temperaturi mai scăzute, se va mări timpul de umflare.

Cationit Vionit CS-2

Cationitul Vionit CS-2 se obţine prin sulfonarea copolimerului stiren-DVB [19].

S-au preparat cationiţi cu un conţinut în DVB de la 2 la 16% şi s-a determinat coeficientul de umflare în apă. Curbele caracteristice sînt redate în figura 4. Coeficientul de umflare s-a exprimat ca raportul între volumul cationitului umflat şi volumul, respectiv greutatea, cationitului uscat la 105—110°C, timp de 24 ore. Umflarea cationitului se face repede şi practic; după 30 min nu mai au loc variaţii de volum.

Tabela 1

Dizolvant	Coeficient de umflare	
	ml/ml	ml/g
n-Heptan	1,0	1,60
Benzină	1,08	1,65
Tetracloretan	1,15	1,75
Monoclorbenzen	1,60	2,40
Diclorbenzen	1,60	2,40
Dicloretan	1,80	2,75
Diclormetan	1,80	2,75
Toluen	1,90	2,90
Cloroform	1,97	3,0

Tabela 2

Fracţiunea de copolimer, mm	Coeficientul de umflare, ml/g
0,25—0,5	2,76
0,5 —0,8	2,30
0,8 —1,2	1,98

Temperatura la care se face determinarea nu influenţează valorile obţinute.

Coeficientul de umflare este influenţat de granulaţia cationitului, astfel încît fracţiunile mai mici se umflă mai puternic decît cele mari.

La o serie de cationiţi cu conţinut diferit de DVB s-a observat o închidere a culorii, de la galben la brun-închis, cu creşterea gradului de reticulare.

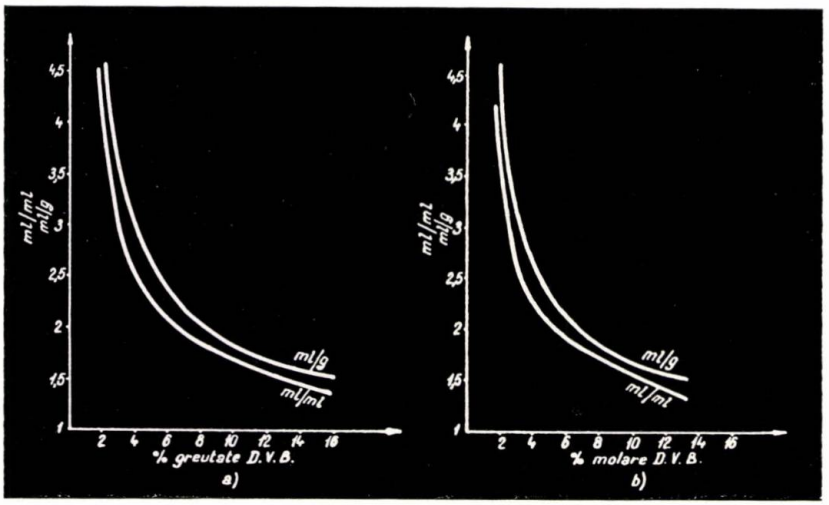


Fig. 4.
Coeficientul de umflare al cationitului Vionit CS-2 în apă.

Conținutul de DVB duce la porozități diferite ale cationiților, aceștia primind o anumită selectivitate.

Capacitatea de schimb a cationiților obținuți nu variază mult cu conținutul în DVB (de la 0,25—24%) dacă raportarea se face la unitatea de greutate (de la 5,4 la 5,0 mval/g). Aceasta se explică prin faptul că practic, toate nucleele benzenice din copolimer sînt monosulfonate. Capacitatea volumară variază însă foarte mult (tabela 3).

Tabela 3

Conținut în DVB, % gr.	Capacitate de schimb statică, mval/ml
2,12	0,9
9,20	1,5
15,8	2,1

Modul de lucru

1. *Obținerea copolimerului stiren — DVB.* Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru, s-a introdus o suspensie de 2,4 g $BaSO_4$ în 500 ml apă distilată. Sub continuă agitare, 300—400 rot/min, s-a introdus un amestec de:

125 ml (112,5 g) stiren distilat;
5—50 ml (4,5—45 g) DVB tehnic distilat;
1 g peroxid de benzoil.

DVB tehnic avea un conținut în DVB pur de 55%, restul fiind etilvinilbenzen și dietilbenzen. Regimul de temperatură a fost următorul: 2 ore la 65°C, 2 ore la 75°C, 2 ore la 85°C și 6 ore la 95°C. Perlele de copolimer au fost filtrate, spălate și uscate.

De menționat că s-au obținut rezultate bune înlocuind apa distilată cu apă rețea (duritatea 1,5°d).

2. *Obținerea copolimerului stiren — DVB cu adaos de dizolvant organic.* Se procedează cum s-a arătat la punctul 1, adăugînd la amestecul de monomeri și 2% (2,3—3,2 g) clorbenzen.

3. *Determinarea coeficientului de umflare al copolimerului în toluen.* Se cîntăresc 20 g copolimer uscat și se introduc într-un cilindru de 100 ml, se tasează și se citește volumul V_1. Se adaugă toluen, astfel încît stratul de copolimer să fie în permanență acoperit cu toluen. Se lasă timp de 3 ore la 25°C pentru umflare. Copolimerul se amestecă cu o baghetă, pentru a îndepărta bulele de aer formate. Se tasează și se citește volumul V_2:

$$\text{Coeficient de umflare} = \frac{V_2}{20} \text{ ml/g.}$$

$$\text{Coeficient de umflare} = \frac{V_2}{V_1} \text{ ml/ml.}$$

4. *Determinarea coeficientului de umflare al cationitului în apă.* Se cîntăresc 20 g cationit în forma H, uscat la 105—110°C timp de 24 de ore, se introduc într-un cilindru de 100 ml, se tasează și se citește volumul V_1; se adaugă apă în așa fel încît în permanență cationitul să fie acoperit cu apă. Se lasă aproximativ o oră la umflare, după care se amestecă cu o baghetă pentru a îndepărta aerul. Se tasează și se citește volumul V_2.

Calculul este identic cu cel de la punctul 3.

Concluzii

S-au preparat copolimeri pe bază de stiren-DVB cu conținut diferit de DVB și cationiți corespunzători. S-a determinat dependența coeficientului de umflare funcție de conținutul în DVB.

S-au arătat influența diferiților factori, ca: temperatura, granulația, dizolvantul etc. asupra coeficientului de umflare, cît și unele caracteristici ale cationiților Vionit CS-2 funcție de conținutul în DVB.

Bibliografie

1. Staudinger, H. și Husemann, E. În: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1935, p. 1 618.
2. D'Alelio, G. F. În: Brevet S.U.A. nr. 2366007, 1945 (C.A. **39**, 1945, p. 4 418).
3. Hohenstein, W. P. și Mark, H. În: J. Polymer Sci. nr. 1, ian. 1946, p. 127.
4. Winslow, F. H. și Matrayek, W. În: Ind. Engng. Chem. **43**, 1951, p. 1 108.
5. Pepper, K. W. În: J. Applied Chem. nr. 1, ian 1951, p. 124.
6. * * * În: Brevet japonez nr. 4097, 1958, 1955 (C. A. 1960, p. 10 705).
7. Grubhofer, N. În: Makromol. Chem. **30**, 1959, p. 96.
8. Dusek, K. și Chromacek, D. În: Chem. Prum. **10**, 1960, p. 267.
9. Abrams, I. În: Ind. Engng. Chem. **48**, 1956, p. 1 469.
10. Naumann, G. În: Plaste u. Kautschuk, nr. 2, febr. 1955, p. 74.
11. Laskorin, N. N. și Ioanișian, P. G. În: J. prikl. him. nr. 4, apr. 1961, p. 881.
12. * * * În: Brevet S.U.A. nr. 2665270.
13. Burney, Ch. În: Brevet S.U.A. nr. 2629710, 1949.
Bodamer, G. W. În: Brevet S.U.A. nr. 2597440, 1951.
14. Feinland, R., Baldwin, D. E. și Gregor, H. P. În: J. Polymer Sci. nr. 10, oct. 1953, p. 445.
15. Tramsdorff, R. În: Makromol, Chem. **13**, 1954, p. 76.
16. Alexandrova, E. M. În: Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S., **103**, 1955, p. 269.
17. Trosteanskaia, E. B. În: Visokomol. Soed, nr. 5, mai 1963, p. 1 240.
18. Baumann, W. C. În: Colloid Div. ACS, Minneapolis, iun. 1964.
19. Popa, O., Gros, I. și Knall, H. sub tipar.

Lucrarea a fost executată în cadrul serviciului de cercetări al Combinatului chimic-Victoria și a fost prezentată la simpozionul « *Sinteza, analiza și utilizarea schimbătorilor de ioni* » din 12—14 noiembrie 1964, din orașul Victoria.

R. Bulăceanu și S. Trestianu

În vederea ridicării nivelului științific al cercetătorilor, Revista de Chimie propune publicarea unei serii de articole cu referire la probleme fundamentale teoretice cu aplicare directă în munca de cercetare. Prezentul articol reprezintă prima lucrare în acest domeniu. Comitetul de redacție solicită specialiștii să colaboreze la această tematică.

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ȘI APLICAȚIILE EI

Metodele spectroscopice au ca scop studiul absorbției sau emisiei de radiații electromagnetice de către substanțe. Ele se bazează pe faptul că atomii și moleculele reprezintă sisteme cuantificate, adică sînt caracterizate printr-un număr discret de niveluri energetice, și trecerea de la un nivel de energie la altul se realizează prin absorbția sau emisia de radiații electromagnetice. Frecvența radiației, ν, este dată de binecunoscuta relație a lui Planck:

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h}$$

unde ΔE este diferența nivelurilor de energie între care s-a executat tranziția, iar h este constanta lui Planck. În funcție de frecvență, undele electromagnetice se împart în domenii, iar metodele spectroscopice care operează în acestea capătă denumiri în consecință. În figura 1 sînt reprezentate gama undelor electromagnetice și împărțirea pe domenii.

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară face parte din metodele spectroscopiei hertziene. Utilizată inițial doar pentru studiul proprietăților magnetice ale nucleului, metoda a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimii ani, datorită posibilităților ei de a furniza informații asupra structurii moleculare. În prezent spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (R.M.N.) a devenit pentru chimiști un instrument tot așa de prețios ca și metodele spectroscopice clasice.

Teoria cuantică elementară a rezonanței magnetice nucleare

Momentele cinetic și magnetic ale nucleului atomic

Studiul structurii hiperfine a spectrelor atomice a condus la ideea că nucleul atomic execută o mișcare de rotație în jurul unei axe proprii. Fiecărui nucleu i se poate deci atașa un moment cinetic propriu (sau de spin), a cărui valoare este:

$$p = \hbar \sqrt{I(I+1)} \qquad (1)$$

unde I este numărul cuantic al spinului nuclear și poate fi un număr întreg sau semiîntreg (inclusiv 0), iar $\hbar = h/2\pi$ este unitatea de moment cinetic. Momentul cinetic al nucleului este astfel orientat în spațiu încît proiecțiile sale pe o direcție privilegiată în spațiu (de exemplu pe direcția unui cîmp magnetic continuu aplicat din exterior) iau numai valorile date de relația:

$$(p)_{\text{dir}} = m\,\hbar \qquad (2)$$

unde m este numărul cuantic magnetic al spinului nuclear putînd lua $2I+1$ valori, și anume:

$$m = -I,\ I+1,\ -I+2,$$
$$\ldots,\ I-2,\ I-1,\ I$$

Datorită faptului că centrul de sarcină al nucleului nu coincide cu centrul său de greutate (prin care trece axa de rotație), centrul de sarcină descrie o mișcare de rotație, dînd naștere unui curent electric circular. Este, însă, binecunoscut faptul că un curent electric circular poate fi asimilat cu o foiță magnetică. Ca atare, un nucleu cu număr cuantic $I \neq 0$ se comportă ca un dipol magnetic și deci este caracterizat printr-un moment magnetic nuclear μ. Valoarea acestuia este legată de cea a momentului cinetic prin relația:

$$\mu = \gamma p = g\beta_N \sqrt{I(I+1)} \qquad (3)$$

unde γ este raportul giromagnetic nuclear ($\gamma = g\beta_N/\hbar$), g — factorul giromagnetic nuclear, iar $\beta_N = e\,\hbar/2\,M_P c$ este unitatea de moment magnetic nuclear, denumită magneton nuclear (e — sarcina electronului, M_P — masa protonului și c — viteza luminii). Orientarea spațială a momentului magnetic nuclear este și ea cuantificată, astfel că proiecția sa pe o direcție privilegiată ia valorile:

$$(\mu)_{\text{dir}} = mg\beta_N = m\gamma\hbar \qquad (4)$$

adică $(2I+1)$ valori după numărul cuantic m.

Pentru nucleele la care $I > 1/2$, datorită faptului că distribuția de sarcină nu posedă simetrie sferică, în afara unui moment magnetic de dipol mai apare și un moment electric cuadrupolar. Se va vedea ulterior că momentul electric cuadrupolar poate modifica spectrele R.M.N.

Descrierea de mai sus a momentelor nucleare este o descriere simplificată. În mod corect se definesc momentele cinetic și magnetic pentru proton și neutron, iar momentele nucleare se obțin prin însumarea după anumite reguli a acestora [1, 2].

Energiile nucleului în cîmp magnetic

Dacă se privește nucleul ca un dipol magnetic, energia sa într-un cîmp magnetic continuu de intensitate H va fi dată de relația:

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(\mu)_{\text{dir}\ H} \cdot H = -mg\beta_N H \qquad (5)$$

Energia nucleului în cîmp magnetic depinde de valoarea numărului cuantic magnetic nuclear m și deci pentru o valoare

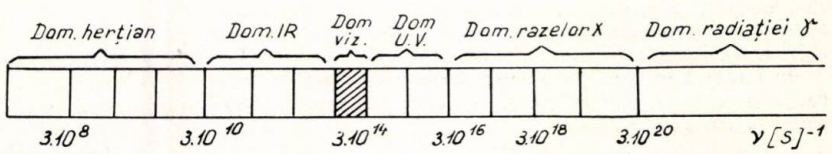


Fig. 1. Gama undelor electromagnetice.

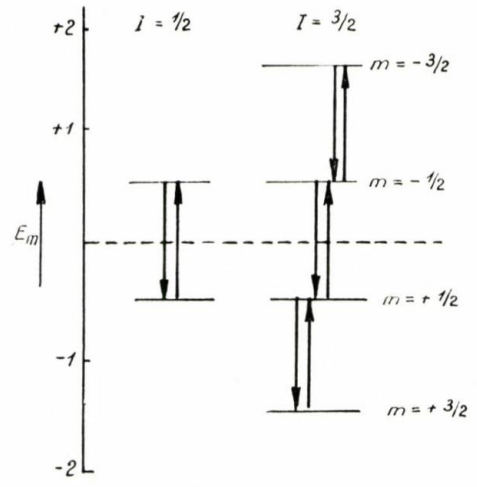


Fig. 2. Nivelurile de energie E_m (în unităţi $g\beta_N H$) ale unui nucleu aflat în cîmp magnetic în cazurile $I = 1/2$ şi $I = 3/2$. Sînt prezentate de asemenea tranziţiile permise între niveluri ($\Delta m = \pm 1$).

a lui I există $(2I + 1)$ niveluri energetice distincte. În figura 2 sînt reprezentate niveluri de energie ale unui nucleu în cîmp magnetic pentru cazurile $I = 1/2$ şi $I = 3/2$.

În absenţa cîmpului magnetic exterior energia nucleului nu va depinde de valoarea lui m, şi nivelul de energie corespunzător (reprezentat cu linie întreruptă în figura 2) va avea o degenerare de ordinul $(2I + 1)$. La aplicarea cîmpului magnetic acest nivel se va separa în $2I + 1$ niveluri distincte, denumite niveluri Zeeman nucleare.

Între nivelurile Zeeman nucleare sînt posibile tranziţii forţate sub acţiunea unei radiaţii electromagnetice de frecvenţă adecvată (tranziţiile spontane nu sînt practic posibile în acest caz). Radiaţia electromagnetică stimulează în aceeaşi măsură tranziţiile de la nivelurile de energie mai scăzută către nivelurile de energie mai ridicată (cu absorbţie de energie) cît şi cele în sens invers. Dintre toate tranziţiile posibile sînt permise numai acelea între nivelurile pentru care numărul cuantic magnetic variază cu o unitate (regula de selecţie $\Delta m = \pm 1$). Conform teoriei cuantice, radiaţia electromagnetică ce provoacă tranziţiile forţate va trebui să posede o frecvenţă dată de relaţia:

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{g\beta_N H}{h} = \frac{\gamma H}{2\pi} \qquad (6)$$

cu pulsaţia $\omega = 2\pi\nu = \gamma H$.

Datorită faptului că nivelurile de energie mai coborîtă sînt mai populate decît nivelurile de energie mai ridicată, efectul global al tranziţiilor forţate va fi o absorbţie de energie de la radiaţia electromagnetică.

Din relaţia (6) se observă că frecvenţa radiaţiei care provoacă tranziţiile (frecvenţa de rezonanţă ν_0) depinde de intensitatea cîmpului magnetic aplicat. Rezultă că, principial, tranziţiile pot fi provocate în două moduri, şi anume:

— se menţine cîmpul magnetic constant la valoarea H_0 şi se variază frecvenţa radiaţiei pînă la atingerea valorii de rezonanţă $\nu_0 = g\beta_N H_0/h = \gamma H_0/2\pi$;

— se menţine frecvenţa radiaţiei constantă, la valoarea ν_0 şi se variază cîmpul magnetic pînă la atingerea valorii de rezonanţă $H_0 = h\nu_0/g\beta_N = 2\pi\nu_0/\gamma$.

În practică se foloseşte mai ales ultima alternativă, utilizînd cîmpuri magnetice cu intensitatea $H = 10^3 - 10^4$ gauss, frecvenţa radiaţiei electromagnetice folosite găsindu-se în domeniul de radiofrecvenţă $\nu = 10^6 - 10^7$ (cicli/s).

În tabela 1 se dau spre exemplificare frecvenţele de rezonanţă în Mc/s ale cîtorva nuclee, la valori ale cîmpului magnetic de 10^4 gauss.

Principial, spectrul de rezonanţă magnetică nucleară se obţine reprezentînd variaţia unui semnal S — proporţional în orice moment cu cantitatea de energie absorbită de către probă

Tabela 1

Nucleul	I [b]	μ [β_N]	ν_0 [Mc/s]
1	1/2	2,79270	42,577
2	1	0,85738	6,536
13	1/2	0,70216	10,705
14	1	0,40357	3,076
19	1/2	2,62730	40,055

de la radiaţia electromagnetică — în funcţie de intensitatea cîmpului magnetic variabil H. Atîta timp cît $H \neq H_0 = h\nu_0/g\beta_N$ proba nu absoarbe energie, la $H = H_0$ proba absoarbe energie, şi semnalul creşte brusc (fig. 5). Forma concretă a spectrului, informaţiile care se pot obţine pe baza lui asupra structurii moleculare, cît şi aparatura folosită pentru obţinerea spectrelor R.M.N. vor fi discutate ulterior.

Teoria fenomenologică a rezonanţei magnetice nucleare

Interacţiunea momentului magnetic nuclear cu cîmpul magnetic

Nucleele, privite ca dipoli magnetici, vor interacţiona cu un cîmp magnetic aplicat din exterior, rezultatul fiind apariţia unui cuplu care provoacă o rotaţie a vectorului moment magnetic $\vec{\mu}$ în jurul direcţiei cîmpului. Această mişcare este cunoscută sub numele de precesie Larmoor (fig. 4).

Viteza unghiulară a mişcării de precesie ω_0 pentru o intensitate H_0 a cîmpului magnetic este dată de relaţia:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \qquad (7)$$

Sensul precesiei (fig. 4) arată însă că vectorul $\vec{\omega}_0$, coliniar cu $\vec{H}_0$, va fi orientat în sens invers acestuia, astfel că $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{H}_0$.

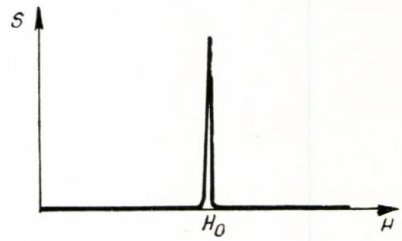


Fig. 3. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară (S — semnal proporţional în orice moment cu cantitatea de energie absorbită de către probă).

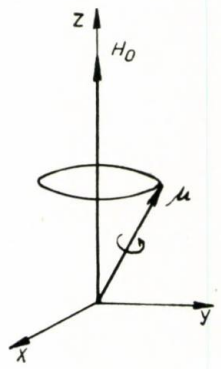


Fig. 4. Mişcarea de precesie a momentului magnetic nuclear în jurul direcţiei cîmpului (nucleul se află în originea axelor de coordonate).

În cazul unui număr mare de nuclee se definește vectorul magnetizare $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ ca suma vectorială a momentelor magnetice nucleare. Componentele magnetizării pe axele de coordonate vor fi notate cu M_x, M_y și M_z.

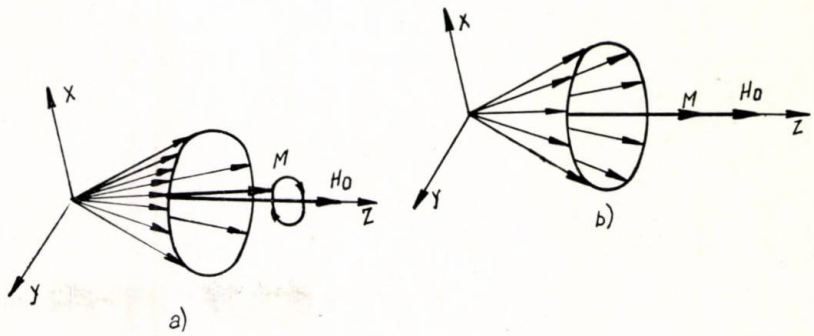


Fig. 5. Precesia magnetizării în jurul direcției cîmpului în momentul aplicării cîmpului magnetic *a)* și anularea ei în urma relaxării spin-spin *b)*.

Procese de relaxare

Într-un sistem complex, cum este proba investigată, vor exista interacțiuni diverse, atît între atomii și moleculele învecinate, cît și în cadrul aceloraşi molecule. Aceste interacțiuni, prin modificările care le aduc asupra spectrului R.M.N., stau la baza informațiilor pe care le obținem asupra structurii moleculare a probei.

Vom descrie pe scurt fenomenele care contribuie la realizarea echilibrului termodinamic atunci cînd proba este introdusă într-un cîmp magnetic continuu. În acest scop, se împarte în mod formal sistemul într-un « sistem de spini nucleari » și « mediul înconjurător » (denumit cu totul general « rețea », indiferent de starea de agregare a probei). În sistem apar procese care duc la atingerea echilibrului termodinamic atît în interiorul sistemului de spini, cît și între sistemul de spini și rețea. Aceste procese poartă denumirea de procese de relaxare.

Procesul de relaxare spin — rețea. Analiza acestui fenomen duce la găsirea legii de variație în timp a componentei magnetizării pe direcția cîmpului magnetic.

Contactul termic între spinii nucleari și rețea se realizează prin intermediul fluctuațiilor întîmplătoare ale cîmpului magnetic molecular, care apar ca urmare a agitației termice. Fiecare nucleu se află deci supus acțiunii acestor fluctuații și, cum acestea sînt întîmplătoare, vor exista și oscilații de frecvență corespunzătoare tranziției între nivelurile Zeeman. Aceasta dovedește că rețeaua provoacă tranziții între nivelurile de energie ale nucleelor. În acest fel se realizează transferul de energie între sistemul de spini și rețea.

Legea de variație în timp a componentei M_z a magnetizării poate fi găsită studiind variația în timp a populației nivelurilor Zeeman nucleare. Într-adevăr, magnetizarea fiind suma vectorială a momentelor magnetice nucleare, valoarea ei pe direcția z va depinde de orientarea momentelor magnetice individuale față de această direcție. Or, nucleele caracterizate prin aceeași orientare a momentului magnetic față de direcția z (a cîmpului) au același număr magnetic m și deci formează populația nivelului Zeeman de energie $-mg\beta_N H$. Pentru cazul simplu al unor nuclee cu $I = 1/2$ (de pildă protonii) există numai două niveluri de energie Zeeman, caracterizate prin valorile $m = +1/2$ și $m = -1/2$. Dacă se definește un număr de exces $n = n_+ - n_-$, ca diferența între populațiile celor două niveluri, atunci variația în timp a acestuia va fi dată de relația:

$$(n - n_e) = (n_i - n_e)e^{-2Wt} \tag{8}$$

unde n_i și n_e sînt valorile numărului de exces în momentul inițial, respectiv la echilibru, iar W — probabilitatea medie de tranziție între niveluri. Relația (8) ne arată că numărul de exces își va atinge valoarea de echilibru după un timp $T_1 = 1/2\ W$, denumit timp de relaxare longitudinală. Corelat, legea de variație în timp a componentei M_z către valoarea de echilibru M_0 va fi:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{9}$$

Valoarea de echilibru a magnetizării pe direcția cîmpului este legată de valoarea cîmpului magnetic H_0 prin relația $M_0 = \chi_0 H_0$, unde χ_0 este susceptibilitatea magnetică nucleară statică.

Procesul de relaxare spin — spin. Procesul de relaxare spin — spin influențează stabilitatea componentei magnetizării pe direcțiile X și Y. La aplicarea cîmpului magnetic pe direcția Z momentele magnetice nucleare vor precesa în fază în jurul direcției cîmpului, producînd o magnetizare M, ce va precesa, de asemenea, în jurul direcției cîmpului. În acest caz vectorul M va avea componente pe axele X și Y (fig. 5, *a*). Dacă printr-un proces oarecare nucleele își pierd coerența de fază, rezultanta lor se va găsi în lungul axei Z, iar componentele pe axele X și Y devin nule (fig. 5, *b*).

Cauza pierderii coerenței de fază constă în diferențele ce există între valoarea cîmpului magnetic local la nivelul diferitelor nuclee. Viteza de precesie a momentului magnetic al fiecărui nucleu este funcție de intensitatea cîmpului magnetic la nivelul nucleului $\omega = \gamma H_{\text{local}}$ și ca atare momentele magnetice ale diferitelor nuclee vor precesa cu viteză diferită, de unde pierderea coerenței de fază.

Valorile diferite ale cîmpului magnetic local provin din neomogenitatea cîmpului magnetic molecular și din interacțiunile între spini. Neomogenitatea cîmpului magnetic static este funcție de aparatura folosită pentru ridicarea spectrului. Neomogenitatea cîmpului molecular provine din faptul că nucleele nu se găsesc instantaneu în medii înconjurătoare perfect identice. Această neomogenitate este mai accentuată la solide și lichide vîscoase și neglijabilă în cazul lichidelor puțin vîscoase și al gazelor. Interacțiunile de spin se datoresc faptului că spinii sesizează, pe lîngă cîmpul exterior, și cîmpul magnetic al spinilor vecini (vezi interacțiunea dintre dipolii magnetici nucleari).

Ca și în cazul procesului de relaxare spin — rețea se definește un timp de relaxare, care reprezintă timpul de la momentul aplicării cîmpului și pînă la pierderea coerenței de fază a spinilor ce precesionează. El poartă denumirea de timp de relaxare transversal și este dat de relația $T_2 \simeq 1/\gamma H_{\text{local}}$.

Procesul de anulare a componentelor magnetizării pe direcțiile X și Y va avea, de asemenea, un caracter exponențial în timp, fiind descris de relațiile:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{și} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

Fenomenul de rezonanță magnetică nucleară

S-a arătat că fenomenul de rezonanță magnetică nucleară are loc dacă proba, aflată în cîmpul magnetic H_0, este supusă acțiunii unei radiații electromagnetice de frecvență $\nu_0 = \gamma H_0/2\pi$. Fenomenologic, rezonanța magnetică poate fi descrisă studiind efectul cîmpului magnetic variabil al radiației asupra nucleului plasat în cîmp magnetic.

Dacă se presupune că radiația electromagnetică este circular polarizată, atunci efectul ei va fi echivalent cu cel al unui cîmp magnetic rotitor. În cazul în care radiația este plan polarizată, efectul este echivalent cu cel a două cîmpuri magnetice rotitoare, care se rotesc în sens opus, cu aceeași viteză unghiulară. Aceasta nu schimbă însă fondul problemei, deoarece se poate arăta că unul dintre cîmpurile magnetice rotitoare — și anume cel ce se rotește în sens invers mișcării de precesie — are în medie un efect nul. Să analizăm deci efectul acțiunii suplimentare a unui cîmp magnetic slab, de intensitate constantă H_1, care se rotește în planul XY, în același sens cu mișcarea de precesie, cu o viteză unghiulară constantă ω.

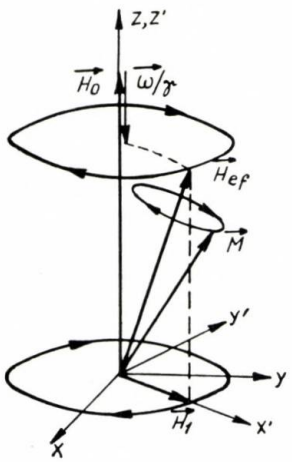


Fig. 6. Mişcarea complexă a magnetizării $\vec{M}$ în prezenţa unui cîmp magnetic static $\vec{H_0}$ şi a unuia rotitor $\vec{H_1}$.

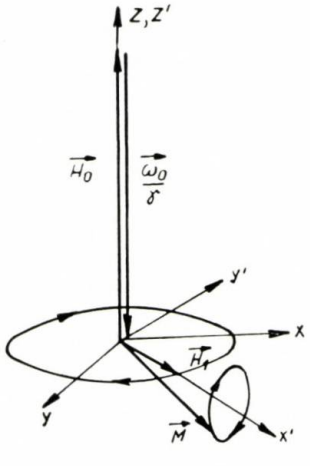


Fig. 7. Mişcarea complexă a magnetizării M în condiţii de rezonanţă ($\omega = \omega_0$).

Pentru aceasta se introduce un sistem mobil de coordonate $X'Y'Z'$ ce se roteşte în acelaşi sens şi cu aceeaşi viteză unghiulară ca şi cîmpul magnetic H_1. În acest sistem cîmpul magnetic H_1 va fi fix, şi pentru simplitate se presupune orientat după axa X'. Cîmpul magnetic efectiv în sistemul mobil va avea componente pe axele Z' şi X' a căror valoare este*:

$$H_{Z'} = H_0 - \omega/\gamma$$

şi:

$$H_{X'} = H_1. \qquad (10)$$

Conform celor arătate, vectorul magnetizare va executa o mişcare de precesie în jurul cîmpului magnetic efectiv H_{ef}. Concomitent va executa şi o mişcare de rotaţie, o dată cu sistemul mobil, în jurul direcţiei Z (fig. 6).

Fenomenul de rezonanţă apare atunci cînd viteza de rotaţie a cîmpului magnetic H_1 (şi deci şi a sistemului mobil) coincide cu cea a precesiei Larmoor, adică atunci cînd $\omega = \omega_0$. În acest caz, conform relaţiilor (7) şi (10), componenta cîmpului magnetic pe direcţia Z se anulează, şi magnetizarea va precesa în jurul lui H_1 (fig. 7).

Într-adevăr, în această situaţie, sensul de orientare a magnetizării faţă de direcţia cîmpului static se schimbă periodic. Aceasta nu înseamnă altceva decît că un număr de nuclee trece din starea de energie caracterizată printr-un număr cuantic magnetic pozitiv m în starea de energie mai mare, caracterizată prin valoarea $-m$ a numărului cuantic magnetic (adică tocmai fenomenul de rezonanţă).

Sistemul de ecuaţii Bloch

Ecuaţiile de mişcare ale componentelor magnetizării la acţiunea simultană a unui cîmp magnetic static H_0 şi a unui cîmp magnetic rotitor H_1, cu luarea în consideraţie a fenomenelor de relaxare (în sistemul fix de coordonate) sînt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\
\frac{dM_y}{dt} &= (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \\
\frac{dM_z}{dt} &= -(M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{M_z - M_0}{T_1}
\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Pentru situaţia în care cîmpul magnetic este trecut prin rezonanţă suficient de încet (sau echivalent ω trece suficient de încet prin valoarea ω_0), sistemul de ecuaţii diferenţiale (11) a fost rezolvat de către B l o c h.

Soluţiile găsite în cazul utilizării unei radiaţii plan polarizate şi presupunînd sistemul suficient de depărtat de starea de saturaţie (numărul de tranziţii într-un sens este egal cu numărul de tranziţii în sens opus) sînt:

$$\left.\begin{aligned}
M_x &= 2H_1 \chi' \cos \omega t + 2H_1 \chi'' \sin \omega t \\
M_y &= -2H_1 \chi' \sin \omega t + 2H_1 \chi'' \cos \omega t \\
M_z &= \chi_0 H_0
\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

unde χ' şi χ'' sînt componentele susceptibilităţii nucleare complexe $\chi = \chi' - i\chi''$ (susceptibilitatea magnetică nucleară în condiţiile acţiunii unui cîmp magnetic variabil), avînd următoarele expresii:

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}\right]$$

şi: (13)

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}\right]$$

Relaţiile (12) ne arată că, în anumite condiţii, se realizează o situaţie în care componenta M_z a magnetizării nu variază în timp, iar componentele M_x şi M_y sînt funcţii periodice de timp, cu termeni în fază şi în opoziţie de fază cu cîmpul magnetic oscilant al radiaţiei. Aceşti termeni au amplitudini diferite, funcţie de valorile lui χ' şi χ'', care, la rîndul lor, variază o dată cu frecvenţa ω. Variaţia mărimilor χ' şi χ'' în funcţie de parametrul adimensional $(\omega_0 - \omega)T_2$ este reprezentată în figura 8.

Se observă că la rezonanţă, cînd $\omega = \omega_0$, componenta χ' se anulează, iar χ'' ia valoarea maximă. Implicit, la rezonanţă, apar modificări specifice în modul de variaţie a magnetizărilor M_x şi M_y. Spectrometrele de rezonanţă magnetică

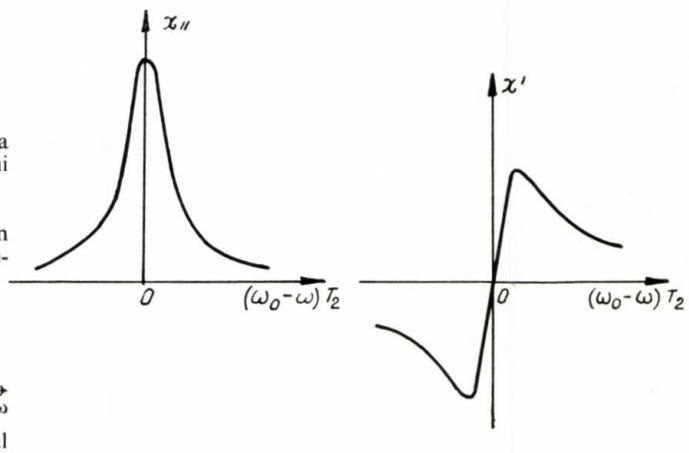


Fig. 8. Reprezentarea grafică a mărimilor χ' şi χ'' funcţie de parametrul adimensional $(\omega_0 - \omega)T_2$.

---

* Ecuaţiile de mişcare ale magnetizării — pentru cazul în care acţionează numai cîmpul magnetic static H_0 — în sistemul fix de coordonate, respectiv sistemul mobil, sînt:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H_0}); \qquad \frac{d\vec{M}^*}{dt} = \gamma \vec{M}^* \times \left(\vec{H_0} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$$

comparînd relaţiile, şi ţinînd seama că sensul vectorului $\vec{\omega}$ este opus faţă de cel al cîmpului $\vec{H_0}$, rezultă că în sistemul mobil cîmpul magnetic efectiv este $H_{ef} = H_0 - \frac{\omega}{\gamma}$.

nucleară folosesc tocmai aceste modificări, pentru a pune în evidență fenomenul. Componenta χ' produce numai un defazaj al magnetizării față de cîmpul magnetic și de aceea curba de variație a lui χ' se numește curbă de dispersie. Componenta χ'' intervine în expresia puterii absorbite de către sistem și de aceea curba sa de variație poartă denumirea de curbă de absorbție.

Spectrometrele de rezonanță magnetică nucleară

Principiul spectrometrelor R.M.N.

După modul de punere în evidență a semnalului de rezonanță, spectrometrele R.M.N. se pot împărți în două categorii. O primă categorie de spectrometre folosește schema de principiu reprezentată în figura 9.

Proba constituie miezul unei bobine amplasate într-unul dintre brațele unei punți de înaltă frecvență (PIF). Puntea este cuplată cu un emițător de radiofrecvență E și un receptor de semnal R. Bobina este introdusă într-un cîmp magnetic static, orientat perpendicular pe axa bobinei. Emițătorul produce cîmpul magnetic oscilant de frecvență ν. Cu ajutorul unei bobine de baleiaj se variază intensitatea cîmpului magnetic static pînă la atingerea valorii de rezonanță $\left(H = \frac{2\pi\nu}{\gamma}\right)$. În absența rezonanței puntea este astfel echilibrată încît receptorul nu primește nici un semnal. La rezonanță se modifică inductanța bobinei, și, ca urmare, puntea se dezechilibrează. Dacă se efectuează măsurători în absorbție, în receptor va pătrunde un semnal proporțional în orice moment cu cantitatea de energie absorbită de către sistemul de spini de la radiația electromagnetică. Energia absorbită de la cîmpul de radiofrecvență într-o perioadă a acestuia este:

$$P = \frac{1}{T}\int_0^T H_x \cdot \frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = 2H_1^2\,\omega\,\chi'' \qquad (14)$$

unde T este egal cu $1/\nu$ sau $2\pi/\omega$. Conform expresiei (14), energia absorbită este determinată numai de componenta χ'' a susceptibilității, astfel că forma curbei de absorbție urmărește alura acesteia (fig. 8). Montajele experimentale sînt astfel realizate încît permit punerea în evidență atît a semnalului de absorbție, cît și a celui de dispersie.

A doua categorie de spectrometre folosește schema reprezentată în figura 10.

Proba este așezată ca miez al unei bobine cuplate cu receptorul de semnal R. Cîmpul magnetic oscilant este furnizat de o a doua bobină, cu axa perpendiculară pe prima, cuplată cu un emițător de radiofrecvență E. Ambele bobine sînt introduse într-un cîmp magnetic static, orientat perpendicular pe axele celor două bobine. În acest caz semnalul este constituit de forța electromotoare indusă prin intermediul sistemului de spini în bobina cuplată cu receptorul. Forța electromotoare indusă este proporțională cu $\mathrm{d}M_y/\mathrm{d}t$, astfel încît valoarea ei va fi:

$$V = \text{const} \cdot H_1\omega\,(\chi'\cos\omega t + \chi''\sin\omega t) \qquad (15)$$

unde constanta depinde de caracteristicile bobinei. Acordînd sistemul de detecție pentru recepționarea componentei de absorbție, amplitudinea V_0 a forței electromotoare din bobina de detecție $V_0 = \text{const.}\, H_1\chi''$. Rezultă deci că și în acest caz semnalul de absorbție are aceeași alură cu χ''. Semnalul de dispersie are aceeași alură cu χ' (fig. 8).

Construcția spectrometrelor de rezonanță magnetică nucleară

Orice spectrometru de rezonanță magnetică este caracterizat prin următoarele elemente:

1) dispozitive pentru producerea și reglajul cîmpului magnetic static;

2) dispozitive pentru producerea cîmpului magnetic de înaltă frecvență;

3) dispozitive pentru detectarea, amplificarea și înregistrarea semnalului de rezonanță.

Cîmpul magnetic static H trebuie să răspundă cerințelor de intensitate, stabilitate și omogenitate necesare obținerii unor spectre R.M.N. corecte. Astfel se utilizează cîmpuri de la cîteva mii de gauss la 2.10^4 gauss. Cerințele de stabilitate sînt

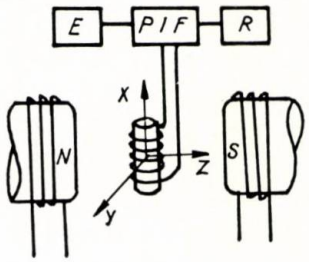


Fig. 9. Schema de principiu a unui spectrometru folosind montajul cu o singură bobină.

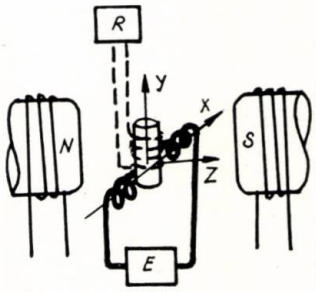


Fig. 10. Schema de principiu a unui spectrometru folosind montajul inductiv.

diferite, variind de la 10^{-5} din valoarea totală, la studiul probelor solide, pînă la 10^{-8}, la studiul lichidelor. În sfîrșit, stabilitatea în timp trebuie să fie foarte bună. Pentru producerea cîmpurilor magnetice care să răspundă cerințelor amintite se utilizează fie magneți permanenți, fie electromagneți. Magneții permanenți sînt foarte stabili, dînd naștere unui cîmp magnetic cu omogenitate avansată. Ei sînt deranjați de cîmpurile magnetice exterioare (motoare, agregate electrice etc.) și de aceea se face o reglare automată a cîmpului la valoarea prescrisă (reglaj prin fluxometru).

Electromagneții necesită o alimentare foarte stabilă, cu reglare electronică a curentului. Avantajul mare al electromagneților este acela că permite obținerea de valori variate ale cîmpului. În modul acesta devine posibilă observarea fenomenelor de rezonanță pentru specii nucleare diferite. De asemenea, se poate studia aceeași specie nucleară în cîmpuri diferite, permițînd astfel distingerea efectelor datorate cuplajului de spin de cele ale deplasării chimice. Pentru obținerea spectrelor cu rezolvare avansată este necesară și în acest caz o stabilizare suplimentară prin fluxometru.

Pentru varierea cîmpului, în scopul atingerii valorii de rezonanță, se introduc bobine de baleiaj în capul polilor magnetici. Prin aceste bobine circulă un curent variabil ca intensitate. Cînd rezonanța este suficient de intensă, pentru a putea fi observată la osciloscop, acest curent este alternat în dinți de ferăstrău sau sinusoidal, producînd o modulare a semnalului de rezonanță (frecvența de alternanță este cuprinsă între 0,1 și 400 cicli/s). Pentru înregistrare se explorează domeniul, variindu-se în mod automat curentul în bobine. Domeniul explorat și viteza de baleiaj depind de natura probei.

Cîmpul de înaltă frecvență H_1 este realizat de către un emițător de radiofrecvență constituit dintr-un oscilator de frecvență fixă (pilotat de un cuarț termostatat) urmat de un amplificator. El este cuplat cu bobina emițătoare fie direct, fie prin intermediul unei punți de înaltă frecvență. În figura 11 este reprezentată o astfel de punte. În această punte, ramura A

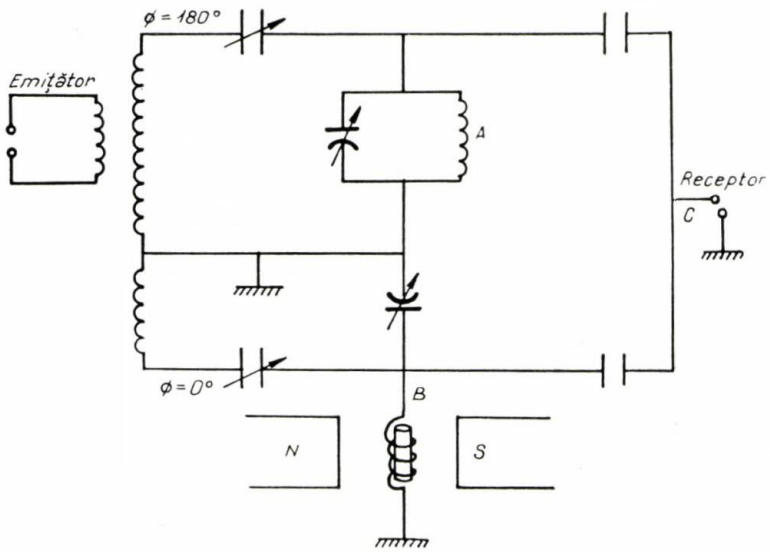


Fig. 11. Punte de înaltă frecvență.

transmite receptorului un semnal de înaltă frecvență de aceeași amplitudine ca cel din ramura *B*, dar defazat la 180° față de acesta. În punctul *C* va exista semnal numai atunci cînd în ramura *B* apare un dezechilibru, ca urmare a rezonanței.

În realitate, un echilibru perfect, adică un semnal nul la receptor în absența rezonanței, nu este posibil și nici de dorit să se obțină. Dezechilibrul permite observarea semnalului de absorbție ca un dezechilibru în amplitudine, sau a celui de dispersie ca un dezechilibru în fază. Puntea poate fi reglată astfel încît să se obțină dezechilibrul dorit între ramurile sale.

Semnalul de rezonanță

Semnalul de rezonanță este transformat prin modulare într-o tensiune alternativă de frecvență constantă și egală cu frecvența de modulare. Amplitudinea și faza acestui semnal depind însă de forma vîrfului de absorbție. Cum semnalul de rezonanță este în general mic se caută să se îmbunătățească raportul între semnal și zgomotul de fond al circuitelor aparatului. În acest scop se ține seamă de faptul că:

— spectrul zgomotului de fond este repartizat pe o bandă largă de frecvențe, pe cînd semnalul are frecvența de modulare;

— zgomotele de fond au, spre deosebire de semnalul de rezonanță, o fază incoerentă în raport cu cîmpul de modulație.

Astfel se trece semnalul printr-un amplificator cu bandă de trecere foarte îngustă, centrată pe frecvența de modulare și apoi printr-un detector sensibil la fază, care furnizează o tensiune egală cu produsul dintre amplitudinea semnalului și cosinusul unghiului de defazare față de cîmpul de modulare. Semnalul degajat de zgomotul de fond este trimis la un înregistrator. Se obține astfel o nouă ameliorare a raportului semnal/zgomot, datorită inerției mecanice a înregistratorului ce nu poate urma variațiile rapide ale zgomotului rezidual. Semnalul fiind mai lent va fi bine înregistrat. În figura 12 este reprezentată schema mai detaliată a unui spectrometru R.M.N.

Aparate comerciale

Dintre aparatele comerciale menționăm: noul tip de spectrometru al firmei «Varian» — Varian A — 60A; spectrometrul R.M.N. model 10 produs de firma «Perkin-Elmer» și spectrometrul JNM — 3H — 60 produs de firma J.E.O.L. (Japan Electron Optics Laboratory). Caracteristicile principale ale acestor aparate ce se folosesc mai ales la studiul rezonanței protonice sînt:

— Se folosesc cîmpuri magnetice de circa 14 100 gauss date de magneți permanenți (R.M.N. model 10) sau electromagneți (J.N.M. 3H-60).

— Frecvența cîmpului magnetic 60 Mc/s.

— Sînt rezolvate vîrfuri distanțate între ele cu 0,2—0,5 miligauss.

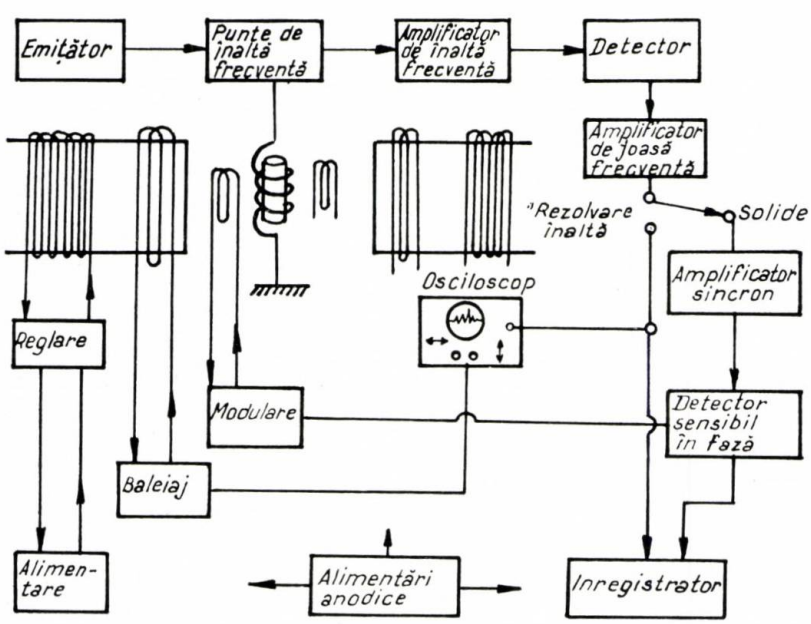


Fig. 12. Schema de principiu a unui spectrometru de rezonanță magnetică nucleară.

Rezonanța magnetică nucleară în solide

Rezonanța magnetică nucleară a permis, în cazul solidelor, rezolvarea cu succes a unor probleme legate de structura lor și de caracterul mișcărilor moleculare care au loc în interiorul solidelor. Forma benzii de absorbție dă indicații prețioase asupra poziției relative a nucleelor rezonante și deci asupra structurii, iar variația lărgimii benzii de absorbție cu temperatura oferă date asupra mișcărilor moleculare.

Procesele care prezintă importanță în determinarea formei benzilor de absorbție sînt următoarele:

1. Interacțiunile între dipolii magnetici nucleari.

2. Interacțiunile între momentul electric cuadrupolar și gradientul cîmpului electric din solide.

Nucleele cu $I = 1/2$ nu posedă moment electric de cuadrupol și de aceea procesele de interacțiune între dipolii magnetici sînt cele care vor determina forma benzilor. În cazul în care $I > 1/2$, va interveni și procesul de interacțiune a momentului electric cuadrupolar cu gradientul cîmpului electric.

Mișcările termice executate de moleculele solidelor determină rezultatul global al interacțiunilor între dipolii magnetici și al celor între momentul cuadrupolar și cîmpul electric.

Interacţiunile în dipolii magnetici nucleari

Să considerăm întîi cazul simplu a două nuclee aflate pe o direcţie din spaţiu, făcînd un unghi θ cu direcţia cîmpului magnetic static H. Fiecare nucleu se comportă ca un dipol magnetic, creînd în regiunea celuilalt un cîmp magnetic a cărui valoare este dată de relaţia:

$$H_{\text{loc.}} = k\mu\,(3\cos^2\theta - 1)/R^3 \qquad (16)$$

unde: R este distanţa între cele două nuclee, μ — momentul magnetic nuclear, iar k — un coeficient egal cu 3/2, dacă nucleele sînt identice, şi cu 1, dacă nucleele sînt diferite. Cîmpul magnetic total la nivelul fiecărui nucleu va fi deci:

$$H_T = H \pm H_{\text{loc.}} = H \pm k\mu\,(3\cos^2\theta - 1)/R^3 \qquad (17)$$

unde semnul $\pm$ indică orientarea paralelă sau antiparalelă a cîmpului local faţă de cîmpul magnetic static. Condiţia de rezonanţă va fi:

$$H_{\text{rez.}} = H_0 \mp H_{\text{loc.}} = 2\pi\nu_0/\gamma \qquad (18)$$

unde H_0 este cîmpul de rezonanţă al unui nucleu de aceeaşi specie, presupus izolat. Relaţia (18) ne arată că se vor obţine două vîrfuri de rezonanţă distanţate între ele cu $2k\,(3\cos^2\theta - 1)/R^3$. Spectrele R.M.N. ale unui cristal unic, orientat în mod diferit faţă de cîmpul magnetic H, permit găsirea direcţiei pe care se găsesc nucleele rezonante. Studiul spectrelor pulberilor duce la găsirea distanţelor internucleare R, funcţie de distanţa dintre cele două vîrfuri de rezonanţă. Forma unui spectru R.M.N. pentru pulberea unui compus conţinînd nuclee în perechi relativ izolate este dată în figura 13, *a*. Calcularea formei curbelor de rezonanţă pentru cazul unor configuraţii nucleare mai complicate este dificilă. Ea a fost totuşi realizată pentru cazul a trei nuclee aşezate în vîrfurile unui triunghi (fig. 13, *b*) şi a patru nuclee aşezate în colţurile unui tetraedru (fig. 13, *c*). În cazul structurilor mai complicate se obţin informaţii utilizînd o funcţie care depinde de forma benzii de absorbţie. Studiul solidelor prin R.M.N. a adus precizări asupra structurii multor combinaţii chimice. Astfel, de pildă, dicetena cristalină putea să fie imaginată ca avînd structura I sau II:

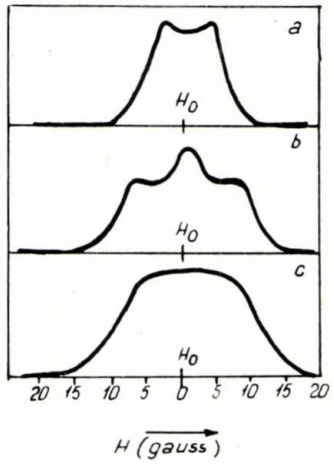
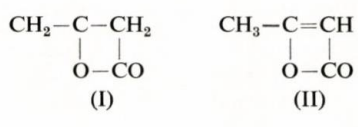


Fig. 13. Forma spectrului R.M.N. al unei pulberi pentru cazul:
a — pereche de nuclee; *b* — trei nuclee aşezate în triunghi; *c* — patru nuclee aşezate în colţurile unui tetraedru.



Studiul prin R.M.N. a arătat că structura reală este I, deoarece se obţine un spectru asemănător celui din figura 13, *a*, deci corespunzător a doi protoni în perechi relativ izolate.

Interacţiunile între momentul cuadrupolar şi gradientul cîmpului electric

Ca urmare a interacţiunii între momentul electric cuadrupolar şi gradientul cîmpului electric apare o energie suplimentară:

$$E_Q = eQ\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)\frac{[(3m^2 - I(I+1)]}{4I(2I+1)} \qquad (19)$$

unde eQ este momentul electric cuadrupolar, $(\partial^2 V/\partial z^2)$ — gradientul cîmpului electric pe direcţia z, iar m şi I au semnificaţiile cunoscute. Această energie se adaugă energiei de interacţiune între momentul magnetic nuclear şi cîmpul magnetic H,

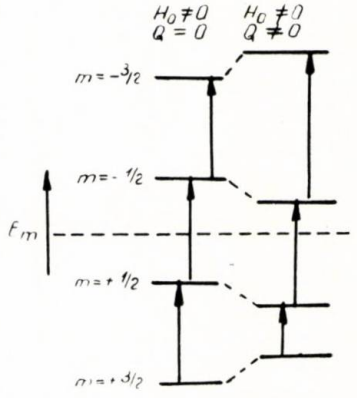


Fig. 14. Modificarea nivelurilor de energie Zeeman nucleare datorită interacţiunii momentului electric cuadrupolar cu gradientul cîmpului electric.

modificînd energia nivelurilor Zeeman. În figura 14 se arată modificarea acestor niveluri pentru un nucleu cu $I = 3/2$.

Examinarea figurii 14 arată că tranziţiile între nivelurile modificate nu vor mai duce la un singur vîrf de absorbţie, ci la trei vîrfuri diferite. În cazul general, pentru un nucleu de spin I, apar $2I$ vîrfuri dispuse simetric faţă de valoarea H_0 a cîmpului.

Influenţa mişcărilor moleculare asupra lărgimii benzii de absorbţie

În unele solide moleculele execută, în afara vibraţiilor, şi mişcări termice mai ample. Aceste mişcări se traduc prin aceea că unghiul θ va lua valori diferite în timp pentru aceeaşi pereche de dipoli, ceea ce duce la anularea termenului $(3\cos^2\theta - 1)$ mediat pe tot spaţiul. Ca urmare, efectul interacţiunii între dipolii magnetici dispare, şi banda de absorbţie se îngustează.

Un efect în acelaşi sens îl au mişcările termice şi asupra interacţiunii moment de cuadrupol — cîmp electric, datorită faptului că mişcarea dezordonată duce la distrugerea gradientului cîmpului electric cristalin (rămîne cel al legăturii chimice).

Din cele arătate rezultă că, o dată cu creşterea temperaturii probei, are loc o îngustare a benzii de absorbţie. Astfel, studiul modificării lărgimii benzilor de absorbţie cu temperatura poate da indicaţii asupra mişcărilor moleculare în solide.

Rezonanţa magnetică nucleară în lichide

Mişcările moleculare puternice din lichide determină anularea efectelor ce apar în solide, astfel că benzile de absorbţie se îngustează foarte mult, devenind vîrfuri ascuţite. Datorită acestui fapt, poziţia lor, adică valoarea cîmpului de rezonanţă, poate fi determinată cu precizie. Experienţa a arătat că valoarea de rezonanţă a cîmpului magnetic pentru un anumit nucleu

este diferită, funcţie de structura chimică a substanţei din care face parte nucleul. Această variaţie a valorii de rezonanţă pentru aceeaşi specie nucleară a fost denumită « deplasare chimică ». În afară de acest efect, un alt efect important este cuplajul între spinii nucleari ai nucleelor vecine prin intermediul electronilor de valenţă care formează legătura chimică între atomii ce conţin nucleele. Acest efect denumit cuplajul spin — spin duce la o despicare a vîrfului de absorbţie în două sau mai multe componente, funcţie de structura moleculei. Aceste efecte prezintă o deosebită importanţă pentru chimişti, datorită informaţiilor obţinute cu ajutorul lor asupra structurilor moleculare.

Deplasarea chimică

Cauza deplasării chimice constă în aceea că, la aplicarea unui cîmp magnetic H, sînt induşi curenţi în norii electronici ce înconjoară nucleele. Aceşti curenţi dau la rîndul lor naştere unui cîmp magnetic care, conform legii lui Lenz, se opune cîmpului magnetic exterior H. Prin urmare, un anumit nucleu se va găsi într-un cîmp magnetic care rezultă ca suma cîmpului exterior H şi a cîmpului provocat de mişcarea electronilor la nivelul nucleului considerat. Cîmpul magnetic provocat de electroni este proporţional cu cîmpul H prin intermediul unei « constante de ecranare » σ care poate lua valori pozitive sau negative, funcţie de poziţia nucleului în moleculă. Cîmpul magnetic total la nivelul nucleului va fi deci:

$$H_T = H\ (1 - \sigma) \tag{20}$$

Efectul cîmpului magnetic creat de electroni va consta în modificarea nivelurilor Zeeman nucleare. Astfel, energia nucleului în cîmp magnetic va fi dată de expresia:

$$E_m = -mg\beta_N H(1 - \sigma) \tag{21}$$

Pentru protoni, nivelul Zeeman inferior corespunzînd la $m = +1/2$ va fi coborît ($\sigma < 0$) sau ridicat ($\sigma > 0$) faţă de cel iniţial cu o valoare $g\beta_N H\sigma/2$. Nivelul superior de energie va fi concomitent ridicat, respectiv coborît, cu aceeaşi valoare. Dacă doi protoni au constante de ecranare diferite, atunci nivelurile lor Zeeman vor fi modificate cu valori diferite, şi diferenţa de energie între nivelurile lor nu va mai fi aceeaşi (fig. 15).

Ca urmare, în loc ca amîndoi protonii să ajungă la rezonanţă pentru aceeaşi valoare a cîmpului, cu apariţia unui

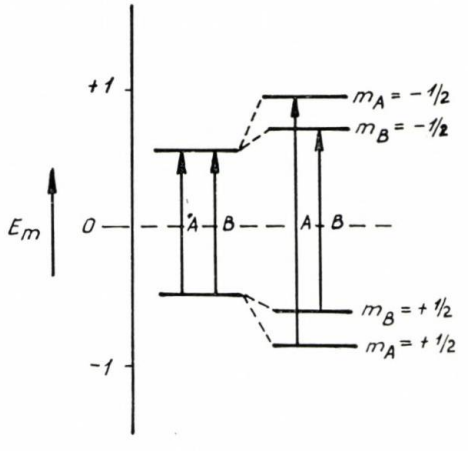


Fig. 15. Modificarea nivelurilor de energie Zeeman pentru doi protoni A şi B cu constante de ecranare diferite (în ipoteza $|\sigma_A| > |\sigma_B|$ şi σ_A, $\sigma_B < 0$).

singur vîrf în spectru (fig. 16, *a*), vor fi caracterizaţi fiecare printr-o altă valoare de rezonanţă, obţinîndu-se două vîrfuri (fig. 16, *b* — 16, *e*). Condiţiile de rezonanţă vor fi:

$$H_A\ (1 - \sigma_A) = h\nu/g\beta_N \quad \text{şi} \quad H_B(1 - \sigma_B) = h\nu/g\beta_N \tag{22}$$

unde H_A şi H_B sînt valorile de rezonanţă pentru protonul A, respectiv B. Se deduce imediat distanţa între cele două vîrfuri:

$$\delta_{AB} = \sigma_A - \sigma_B \simeq \frac{H_A - H_B}{H_A} \simeq \frac{H_A - H_B}{H_B} \tag{23}$$

δ_{AB} fiind deplasarea chimică relativă a protonului A faţă de B. Efectul de ecran pe care îl are atmosfera electronică a atomului asupra cîmpului efectiv la nucleu va depinde de diferitele legături chimice în care este angajat atomul. Rezultă că pentru nuclee de aceeaşi specie nucleară valoarea de rezonanţă a

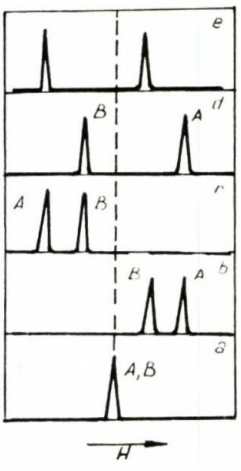


Fig. 16. Spectrul R.M.N. pentru doi protoni A şi B în ipoteza $|\sigma_A| \geqslant |\sigma_B|$:
a—$\sigma_A = \sigma_B = 0$; b — $\sigma_A < 0$, $\sigma_B < 0$; c—$\sigma_A > 0$, $\sigma_B > 0$;
d—$\sigma_A < 0$, $\sigma_B > 0$; e—$\sigma_A > 0$, $\sigma_B < 0$.

cîmpului va fi funcţie de legăturile chimice în care sînt angrenaţi atomii respectivi, precum şi de poziţia lor în moleculă. Astfel, spectroscopia de rezonanţă magnetică poate fi comparată cu spectroscopia optică.

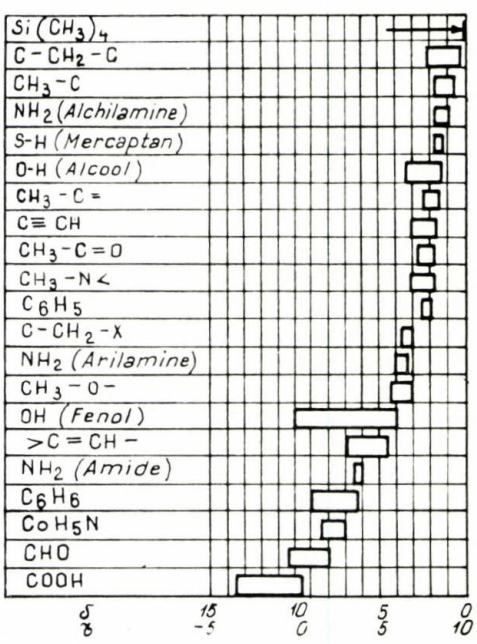


Fig. 17. Deplasările chimice relative ale protonilor din grupări chimice diferite faţă de cei ai $Si(CH_3)_4$.

Spre deosebire însă de aceasta, în spectroscopia R.M.N. nu există o unitate naturală de scală. Dificultatea se înlătură prin utilizarea unei substanţe de referinţă dizolvate în probă (etalon intern) şi care conţine nuclee de aceeaşi specie nucleară cu cele pe care le studiem. Astfel se pot determina deplasările chimice relative faţă de substanţa de referinţă:

$$\delta = \sigma - \sigma_R \simeq \frac{H - H_R}{H_R} \tag{24}$$

indicele R fiind afectat mărimilor caracteristice substanţei de referinţă. Deplasarea chimică avînd valori foarte mici, se utilizează înmulţită cu 10^6, valorile ei astfel obţinute fiind date în părţi per milion (p.p.m.). În afară de scala δ se mai utilizează şi scala τ, legată de prima prin relaţia $\tau = 10 - \delta$.

Drept substanţe de referinţă se utilizează: tetrametilsilanul, apa, benzenul, ciclohexanul şi altele. În figura 17 sînt redate valorile deplasărilor chimice în p.p.m. pentru protoni legaţi în mod diferit în compuşii organici.

Cu ajutorul deplasării chimice se pot identifica diferite combinaţii chimice sau grupări funcţionale din molecula acestora, prin aceasta R.M.N. fiind asemănătoare cu spectroscopia IR.

Cuplajul spin—spin

Spre deosebire de interacţiunea între dipolii magnetici, care dispare o dată cu mişcările termice haotice ale moleculelor, cuplajul spin—spin este o interacţiune ce se păstrează şi în aceste condiţii modificînd spectrele R.M.N.

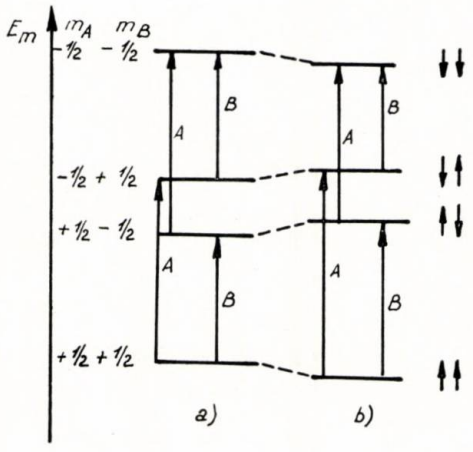


Fig. 18. Nivelurile de energie Zeeman nucleare în cazul a doi protoni A şi B care:
a — nu interacţionează între ei; b — interacţionează între ei.

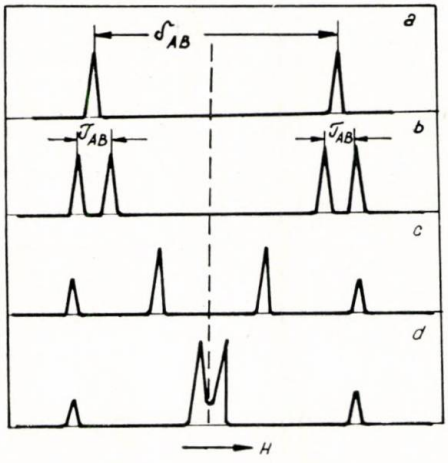


Fig. 19. Spectrul R.M.N. pentru un sistem de doi protoni A şi B în cazurile:
$a - J_{AB} = 0$ (nu interacţionează între ei); $b - J_{AB} \ll (\sigma_A - \sigma_B)$;
$c - J_{AB} \simeq (\sigma_A - \sigma_B)$; $d - J_{AB} > (\sigma_A - \sigma_B)$.

Să considerăm două nuclee A şi B de aceeaşi specie nucleară caracterizate prin numerele cuantice de spin $I_A = I_B = 1/2$ şi constantele de ecranare σ_A şi σ_B. Se pot ivi următoarele două cazuri:

— Nucleele nu interacţionează între ele.

— Nucleele interacţionează între ele. În acest caz energia de interacţiune este proporţională cu produsul spinilor $I_A I_B$ printr-o constantă de proporţionalitate J_{AB}, denumită constanta de cuplaj spin—spin.

Nivelurile Zeeman nucleare pentru ambele situaţii au fost reprezentate în figura 18. În cazul în care nucleele nu interacţionează între ele, nivelurile nucleare ale sistemului se obţin ca media nivelurilor corespunzătoare ale fiecărui nucleu (se obţine nivelul E_{m_A, m_B} ca media nivelurilor E_{m_A} şi E_{m_B}). Dacă nucleele interacţionează, nivelurile vor fi deplasate în sensul arătat cu o valoare de $J_{AB}/4$.

Tranziţiile efectuate de nuclee sînt acelea pentru care $\Delta m = \pm 1$. Din figură se observă că dacă nucleele nu interacţionează vor apărea două vîrfuri de absorbţie distanţate, datorită deplasării chimice (fig. 19, *a*). Dacă nucleele interacţionează, fiecare vîrf se despică în două componente. Poziţia vîrfurilor în spectru este funcţie de valoarea constantei de cuplaj faţă de cea a deplasării chimice relative (fig. 19, *b* şi 19, *d*).

În general, dacă un nucleu A de spin I_A interacţionează cu un nucleu B de spin I_B, atunci vîrful corespunzător lui A se despică în $(2I_B + 1)$ componente, iar cel corespunzător lui B în $(2I_A + 1)$ componente. Vîrful de absorbţie al unui nucleu, în interacţiune cu un alt nucleu, se despică deci într-un număr de componente egal cu stările diferite de spin ce pot fi realizate de către nucleul cu care se află în interacţiune (orientările

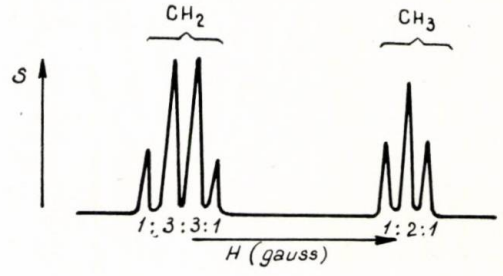


Fig. 20. Spectrul R.M.N. al CH_3CH_2J.

diferite ale spinului în spaţiu). Spectrul se complică dacă un nucleu interacţionează concomitent cu mai multe nuclee. Pentru cazul simplu al unui proton ce interacţionează cu n alţi protoni echivalenţi, vîrful de rezonanţă se despică în $n + 1$ componente, corespunzătoare celor $n + 1$ stări diferite de spin ce pot fi realizate de sistemul celor n protoni echivalenţi. În tabela 2 sînt reprezentate stările diferite ce pot fi realizate de

Tabela 2

Nr. de protoni	Staţiile de energie ce pot fi realizate				Nr. de componente în care se despică vîrful de absorbţie
$n = 1$	↑			↓	două
$n = 2$	↑↑	↑↓		↓↓	trei
$n = 3$	↑↑↑	↑↑↓	↑↓↓	↓↓↓	patru

sistemul format din 1, 2 şi 3 protoni echivalenţi (săgeţile reprezintă simbolic starea spinului fiecărui proton, şi anume cea orientată în sus indică starea cu $m = + 1/2$, iar cea orientată în jos starea cu $m = - 1/2$). Se specifică, de asemenea, pentru fiecare caz, numărul de componente în care se separă vîrful de absorbţie al nucleului considerat.

Componentele provenite din separarea vîrfurilor de absorbţie au mărimi diferite, şi anume ele se află în raportul dat de coeficienţii dezvoltării binomului de putere n (de exemplu $n = 2 \rightarrow 1:2:1$, iar $n = 3 \rightarrow 1:3:3:1$). Acestea nu repre-

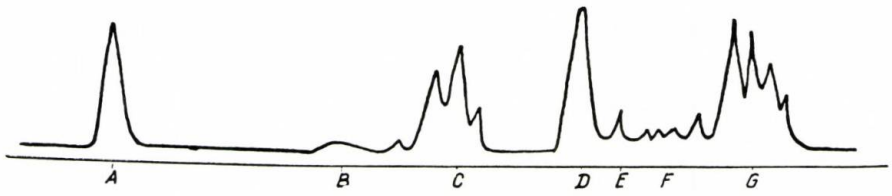


Fig. 21. Spectrul R.M.N. al unui amestec de toluen, alcool etilic şi aldehidă propionică.

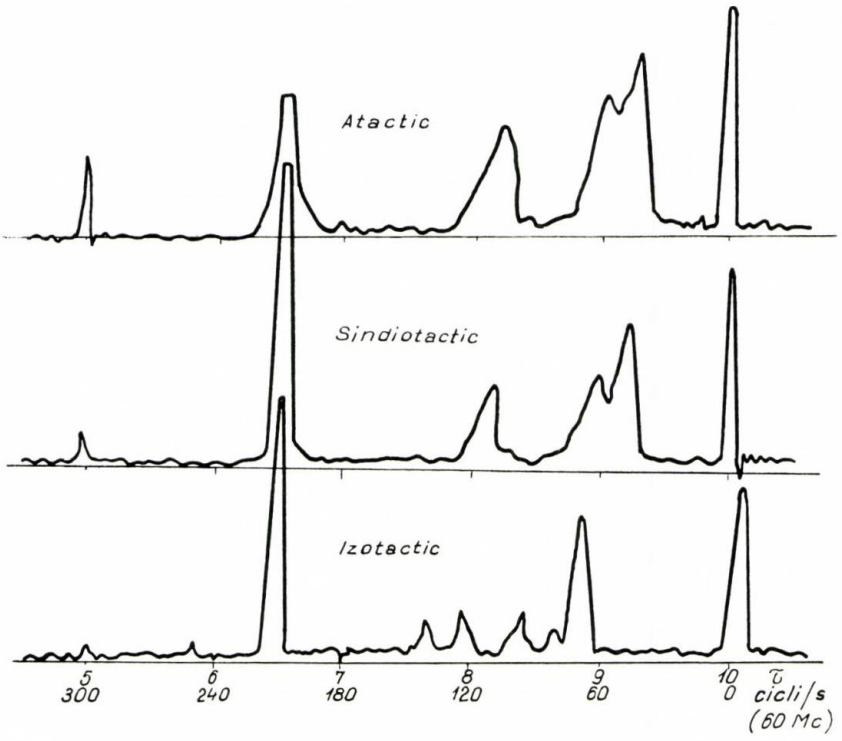


Fig. 22. Spectrele R.M.N. a trei probe de polimetacrilat de metil.

zintă altceva decît numărul posibilităţilor de obţinere a fiecărei stări.

Pentru exemplificarea celor arătate în figura 20 se dă spectrul R.M.N. pentru protonii iodurii de etil (cazul $J \ll \delta$).

În general, spectrele R.M.N. nu sînt aşa de simplu de interpretat, deoarece condiţia $J \ll \delta$ nu este îndeplinită în multe cazuri, astfel încît spectrele se complică (fig. 15). Pe lîngă aceasta, mai pot interveni complicaţii atît datorită interacţiunilor cu mediul, cît şi datorită aparaturii (zgomotul sistemelor, neomogenităţii cîmpului magnetic etc.). În spectrele mai complicate adesea este greu de diferenţiat dacă separarea vîrfurilor de absorbţie se datoreşte deplasării chimice sau cuplajului spin—spin. Problema poate fi rezolvată dacă se ţine seamă că cuplajul între spini nu este influenţat de intensitatea cîmpului magnetic exterior H, pe cînd deplasarea chimică este (se compară spectrele obţinute la diverse intensităţi ale cîmpului magnetic H).

Dispariţia multiplicităţii de spin

În unele cazuri separarea vîrfului de absorbţie al unui nucleu datorită cuplajului cu sistemul de spini al nucleelor vecine dispare. Dispariţia multiplicităţii are loc în situaţiile în care spiniii nucleelor învecinate cu nucleul considerat îşi modifică suficient de rapid poziţia, astfel încît acţiunea lor să fie în medie nulă. Situaţii de acest fel se ivesc dacă:

a) nucleele învecinate intră în rezonanţă o dată cu nucleul considerat;

b) nucleul participă la reacţii de schimb intra- sau intermoleculare.

Primul caz explică, de pildă, absenţa separărilor pentru protonii legaţi de acelaşi atom de carbon, sau protonii din grupările metilenice ale unui lanţ hidrocarbonat.

Cîteodată, din dorinţa de a simplifica spectrul, este dorită dispariţia multiplicităţii care se datoreşte cuplajului între spini. În cazul nucleelor de specii diferite, aceasta se realizează prin metoda dublei rezonanţe, care constă din aplicarea concomitentă a două radiaţii electromagnetice — una cu frecvenţa de rezonanţă caracteristică uneia dintre speciile nucleare, şi cealaltă cu frecvenţa caracteristică celeilalte. Astfel, nucleele vor rezona concomitent, şi multiplicitatea dispare.

Al doilea caz explică de pildă absenţa separării vîrfului de absorbţie al protonului din gruparea oxidrilică a alcolului etilic, cînd acesta nu este perfect anhidru. Într-adevăr, între alcool şi apă se formează legături de H, care pot fi interpretate ca o trecere rapidă a protonului grupării OH între alcool şi apă. Astfel, în alcoolul anhidru, apare o separare a vîrfului de absorbţie, caracteristic protonului oxidrilic, în trei componente, datorită vecinătăţii cu gruparea CH_2. Această separare dispare la adăugarea unor mici cantităţi de apă sau acid clorhidric.

Cîteva dintre aplicaţiile rezonanţei magnetice nucleare în chimie

Studiul structurii moleculare

Spectrele R. M. N. dau indicaţii deosebit de preţioase asupra structurii moleculare. Astfel, din studiul deplasărilor chimice şi al multiplicităţilor care se datoresc cuplajului de spin, precum şi din mărimea suprafeţelor vîrfurilor de rezonanţă se pot obţine informaţii cu privire la:

— natura şi numărul grupărilor funcţionale din molecule;
— amplasarea grupărilor funcţionale una faţă de cealaltă;
— configuraţia electronică a moleculelor;
— structura sterică a moleculei şi natura mişcărilor de rotaţie ale atomilor în moleculă.

Astfel s-au studiat efectele inductiv şi mezomer în moleculele compuşilor aromatici, configuraţia electronică a moleculelor cu duble legături conjugate, electronegativitatea diferiţilor atomi din moleculă etc.

Pentru exemplificare în figura 21 se dă spectrul R.M.N. obţinut pe un amestec de toluen, alcool etilic şi aldehidă propionică.
Se observă deplasarea chimică diferită, caracteristică protonilor din fiecare grupare funcţională.

Utilizarea metodei R.M.N. în studiul polimerilor

Cea mai importantă utilizare a metodei R.M.N. de înaltă rezoluţie în studiul polimerilor este rezolvarea problemei configuraţiei lanţului. B o w e y şi T i e r s [21] au prezentat studiul stereoregularităţii prin R.M.N. a polimerilor, discutînd spectrele R.M.N. ale polimetacrilatului de metil. Teoria şi concluziile obţinute de ei au fost aplicate şi asupra altor polimeri, cum ar fi: poli-α-metilstirenul [22], copolimerul tetrafloretilenei cu hexafluorpropilena [23], copolimerul stirenului cu butadiena [24], policlorura de vinil [25], obţinîndu-se date interesante asupra configuraţiei lanţurilor. În figura 22 sînt prezentate comparativ spectrele R.M.N. pentru trei probe de polimetacrilat de metil polimerizate în condiţii diferite.

Rezonanţa protonilor din metilul esteric apare la 6,5 τ, pentru cei din lanţul metilenic la 8,16 τ, iar pentru cei ai α-metilului la 9,0 τ. Spectrul din figura 22,*b* reprezintă spectrul unei probe preparate în condiţii speciale pentru a se putea obţine un polimer care să conţină configuraţia sindiotactică. Spectrul din figura 22,*c* este al unei probe polimerizate în astfel de condiţii încît să se obţină un polimer cu o configuraţie majoritară izotactică. Se observă deci că aspectul spectrului R.M.N. este funcţie de tacticitatea polimerului.

Studiul structurii soluţiilor

Cu ajutorul spectrelor R.M.N. a fost studiat în special caracterul asociativ al moleculelor în soluţii. Astfel, în multe cazuri, apar asociaţii prin legături de hidrogen. Acestea pot fi studiate ţinînd seamă de faptul că protonul asociat va avea o deplasare chimică diferită faţă de cel neasociat. De asemenea, după cum s-a arătat, dispariţia multiplicităţii de spin poate da indicaţii asupra asocierilor moleculare.

Măsurători cinetice cu ajutorul R.M.N.

Dacă se supune investigaţiei prin R.M.N. o probă în care au loc reacţii chimice vor apărea în spectru atît vîrfurile caracteristice nucleelor din moleculele reactante, cît şi cele caracteristice produşilor de reacţie. Urmărirea modificării în timp a spectrului permite deci aprecierea cantitativă a procentului de reactanţi transformaţi în produşii reacţiei.

Spectroscopia de rezonanţă magnetică a fost aplicată cu succes la studiul reacţiilor ce se petrec cu schimbul unui proton între reactanţi:

$$AH + B \rightleftarrows A + BH$$

În cazul în care viteza de schimb este mică se vor observa în spectru două vîrfuri de absorbţie, caracteristice protonilor din moleculele *AH* şi *BH*, cu deplasările chimice σ_A şi respectiv σ_B. Dacă schimbul are loc rapid, atunci se obţine un singur vîrf de rezonanţă cu o deplasare chimică de $\frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$.

Aplicaţiile spectrometriei R.M.N. în chimia analitică

Rezonanţa magnetică nucleară este utilizată atît pentru identificarea calitativă a componenţilor din amestecul de realizat (bazată pe valoarea deplasării chimice specifice şi a separărilor datorită interacţiunii spin — spin), cît şi pentru evaluarea cantitativă a componenţilor (suprafaţa vîrfului de absorbţie este proporţională cu numărul de nuclee rezonante).

Bibliografie

1. Malearov, V. V. Bazele teoriei nucleului atomic (trad. din limba rusă), Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.
2. Vonsovski, S. V. Teoria modernă a magnetismului (trad. din limba rusă), Bucureşti, Ed. tehnică, 1956.
3. Pople, J. A., Schneider, W. G. şi Bernstein, H. J. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York, Mc. Graw-Hill Book Co., 1959.
4. Roberts, J. D. Nuclear Magnetic Resonance, New York, Mc. Graw-Hill Book Co., 1959.
5. Andrew, E. R. Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge, University Press, 1955.
6. Nagel, D. H. Kernmagnetische Resonanz. Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie, **II**, 1963, p. 199, Akad. Verlag. Berlin.
7. Richards, E. R. Nuclear Magnetic Resonance. Advances in Spectroscopy, **II**, New York, Intersc. Publ., 1961, p. 101—188.
8. Pake, G. E. Nuclear Magnetic Resonance. Solid State Physics. **II**, New York, Academic Press, 1956.
9. Roberts, I. D. An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Spliting in High Resolution NMR Spectra, New York, W. A. Benjamin, 1961.
10. van Meershe, M. şi Copart, I. I. În: Ind. Chim. Belge, **24**, 1959, p. 1 189 şi p. 1 471.
11. Roberts, J. D. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 20—27.
12. Gaudemar, A. În: Ann. Chim., **7**, 1962, p. 409—415.
13. Delmau, I. În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 1, ian. 1962, p. 1—6.
14. Roccmiccioli, C. În: Chim. Analyt. **45**, 1963, p. 251.
15. Bovey, F. A. În: Chem. and Eng. News, **43**, nr. 35, 1965, p. 98.
16. Samitov, Iu Iu. În: Zavod. Lab. **28**, 1962, p. 167—173.
17. Jones, R. A. şi Katrizky, R. În: Chem. Ind., nr. 3, mart. 1963, p. 99—104.
18. Vasiliu, E. Introducere în electronica cuantică, Bucureşti, Ed. tehnică, 1965.
19. Rosenberg, M. Proprietăţile magnetice ale corpului solid, Bucureşti, Ed. didactică şi pedagogică, 1963.
20. Mc. Call, D. W. şi Schlichter, W. P. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance in Newer Methods of Polymer Characterization, New York, Intersc. Publ., 1964.
21. Bovey, F. şi Tiers, V. G. În: J. Polymer Sci., **44**, nr. 5, mai 1960, p. 173.
22. Brownstein, S., Bywater, S. şi Warstold, J. D. În: Makromol. Chem. **48**, nr. 8, aug. 1961, p. 127.
23. Wilson, W. C. În: J. Polymer Sci., **54**, nr. 1, ian. 1961, p. 56.
24. Bovey, F., Tiers, V. G. şi Fiupovici, G. În: J. Polymer Sci., **38**, nr. 7, iul. 1959, p. 73.
25. Johnsen, V. În: J. Polymer Sci., **54**, nr. 1, ian. 1961, p. 56.

Vedere parţială de la Combinatul chimic — Victoria.

St. M. Gîrlaşu

METODĂ PENTRU INSTRUIREA PERSONALULUI A. T. M. ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

În tehnologiile chimice se deosebesc fluxuri de materiale, energie şi informaţii; fluxul de informaţie este necesar pentru luarea unei decizii în conducerea procesului.

Informaţia se obţine, se transmite şi se prelucrează în industria chimică modernă cu un aparataj de măsurare, indicare, transmitere, control şi reglare, foarte complex. Operatorii chimişti şi mecanicii de utilaj chimic asigură circulaţia optimă a fluxurilor de materiale şi a fluxurilor de energie, folosind informaţiile corecte necesare asupra parametrilor de stare.

Personalul A.T.M. din industria chimică are obligaţia de a asigura întreţinerea şi reglarea aparatajului A.T.M., care se bazează pe toate cuceririle tehnicii moderne (de exemplu electronică, ultrasunete, radiaţii etc.).

Cunoştinţele necesare personalului A.T.M. se pot grupa în următoarele categorii referitoare la:

a) principiile de funcţionare a aparatajului de măsurare, reglare, control, semnalizare şi blocare;

b) montarea şi demontarea acestui aparataj în vederea reparării sau a controlurilor periodice;

c) ajustarea caracteristicilor aparatajului de reglare pentru obţinerea efectului dorit în conducerea procesului tehnologic;

d) conducerea procesului tehnologic din punct de vedere cibernetic, definind fiecare utilaj prin caracteristica lui statică şi dinamică;

e) trecerea de la conducerea manuală la conducerea automată a procesului tehnologic, şi invers;

M. I. C
COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA
Serv. A.T.M

Situaţia
instruirii personalului de exploatare A.T.M.

Operaţia aparat / A.T.M-istul	1 Unităţi de măsură	2 Sistem clapetă ajutaj capilar	3 Amplificator pneumatic	4 Manometre tehnice	5 Manometru MPD-2320	6 Manometru M44 FOXBORO	7 Manom. diferenţ. DMPK-4	8 Manom. diferenţ. DMPK-100	9 Manom. celulă Barton-Taylor	10 Regulator RUKT-ŞC	11 Nivelmetru IUVT-ŞC	12 Nivelmetru H şi B	13 Nivelmetru Taylor	14 Regulator 4RB-32-A	15 Regulator consotrol	16 Regulator ECKADT	17 Regulator Taylor-700 J	18 Panou de Cdă PDU-2	19 Panou de Cdă MBPDU	20 Panou de Cdă SIEMENS
F.ca acetilenă	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
A	○	○	○	○	○	⊗	◪	●	○	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	⊗	◪	●	○	●	●	○	○	●	●	○
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	⊗	◪	○	○	●	●	○
D	○	○	○	⊙	●	●	●	●	○	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●	○
E	○	○	○	○	○	○	⊗	◪	○	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	⊗						
G	○	○	○	○	○	○	○	⊗	○	◪	●	●	○	●						
F.ca acetaldehidă	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○						
H	○	○	○	⊗	◪	●	○	○	●	○	○	●	●	○						
I	○	○	⊙	●	●	●	○	○	●	○	○	●	●	○						

Legenda
○ Instruire terminată (promovat)
● Instruire neefectuată
⊗ Instruire în curs
◪ Instruire cu teme acasă
⊙ Amînat

Fig. 1.

f) întreținerea curentă a aparatajului și asigurarea condițiilor optime de funcționare.

Aceste cunoștințe sînt foarte multiple și specifice, de aceea ele nu pot fi dobîndite în școlile profesionale sau în școlile tehnice, unde se predau numai cunoștințe generale, valabile în toate cazurile.

Specializarea învățămîntului profesional și tehnic pe domenii mecanică A.T.M. și electricitate A.T.M. arată că, din cauza multiplelor cunoștințe, este necesară o diferențiere inițială a pregătirii. În direcția acestei pregătiri profesionale, personalul A.T.M. din uzină trebuie să continue să-și ridice calificarea profesională în perioada de montaj al instalațiilor, și mai ales în exploatare.

Compania Staatsmijn din Limburg-Olanda utilizează pentru specializarea personalului A.T.M. și informarea lui asupra modului de întreținere a noilor echipamente intrate în exploatarea uzinei respective o metodă bazată pe instructaj periodic și obligatoriu în cadrul unui laborator-școală A.T.M. Această metodă pare a fi mai bună decît metoda cursurilor de perfecționare și de ridicare a nivelului profesional, care prin caracterul ei teoretic și de predare în colectiv nu a dat în toate cazurile rezultatul scontat.

Metoda propusă se bazează pe o grupă de instruire A.T.M. formată din doi tehnicieni A.T.M. cu înaltă calificare din cadrul serviciului A.T.M. și care își desfășoară activitatea în laboratorul-școală A.T.M. al uzinei. Acest laborator-atelier-școală A.T.M. trebuie să fie dotat cu toate sculele necesare montării, reparării și reglării aparatajului de măsură, control și reglare specific uzinei.

În laborator vor exista sursele de aer comprimat și de energie electrică la tensiunea necesară, pentru a se putea pune în funcțiune majoritatea aparatelor din cadrul secțiilor de fabricație sau de deservire.

Personalul A.T.M. este planificat a trece individual la laboratorul-școală A.T.M. pentru reinstruirea pe un anumit aparat (de exemplu regulatorul pneumatic 4RB-32 A).

În laborator se vor găsi planșele indicînd principiul de funcționare și un aparat montat pe standul de probe. Se expun toate datele teoretice și practice privind montarea, reglarea și întreținerea aparatului, făcîndu-se împreună cu elevul respectiv proba practică de remediere a defecțiunilor și se expune modul de întreținere.

După o perioadă de 4—7 zile de la expunere, se face o examinare teoretică și practică a noțiunilor asimilate de respectivul elev privind aparatul studiat și se acordă un calificativ.

În figura 1 se arată modul în care se poate ține o evidență grafică a stadiului de instruire a personalului A.T.M. în perioada respectivă. În programul de școlarizare se pot include pînă la 40—50 teme distincte, eșalonate pe o perioadă de pînă la $1-1^1/_2$ ani.

Pe panoul cu situația instruirii, se indică următoarele stadii:

a) instruire terminată;
b) instruire în curs de efectuare la laborator;
c) instruire în curs de efectuare prin teme;
d) instruire nesatisfăcătoare;
e) instruire neefectuată.

Aceste programe de instruire se vor face diferențiat pentru mecanici A.T.M. și electricieni A.T.M., pe secții de fabricație, în ordinea urgenței și a gradului de instruire a personalului.

Tehnicienii A.T.M. care încadrează laboratorul-atelier-școală A.T.M. trebuie să se ocupe în exclusivitate de această sarcină, care necesită un volum mare de muncă pentru:

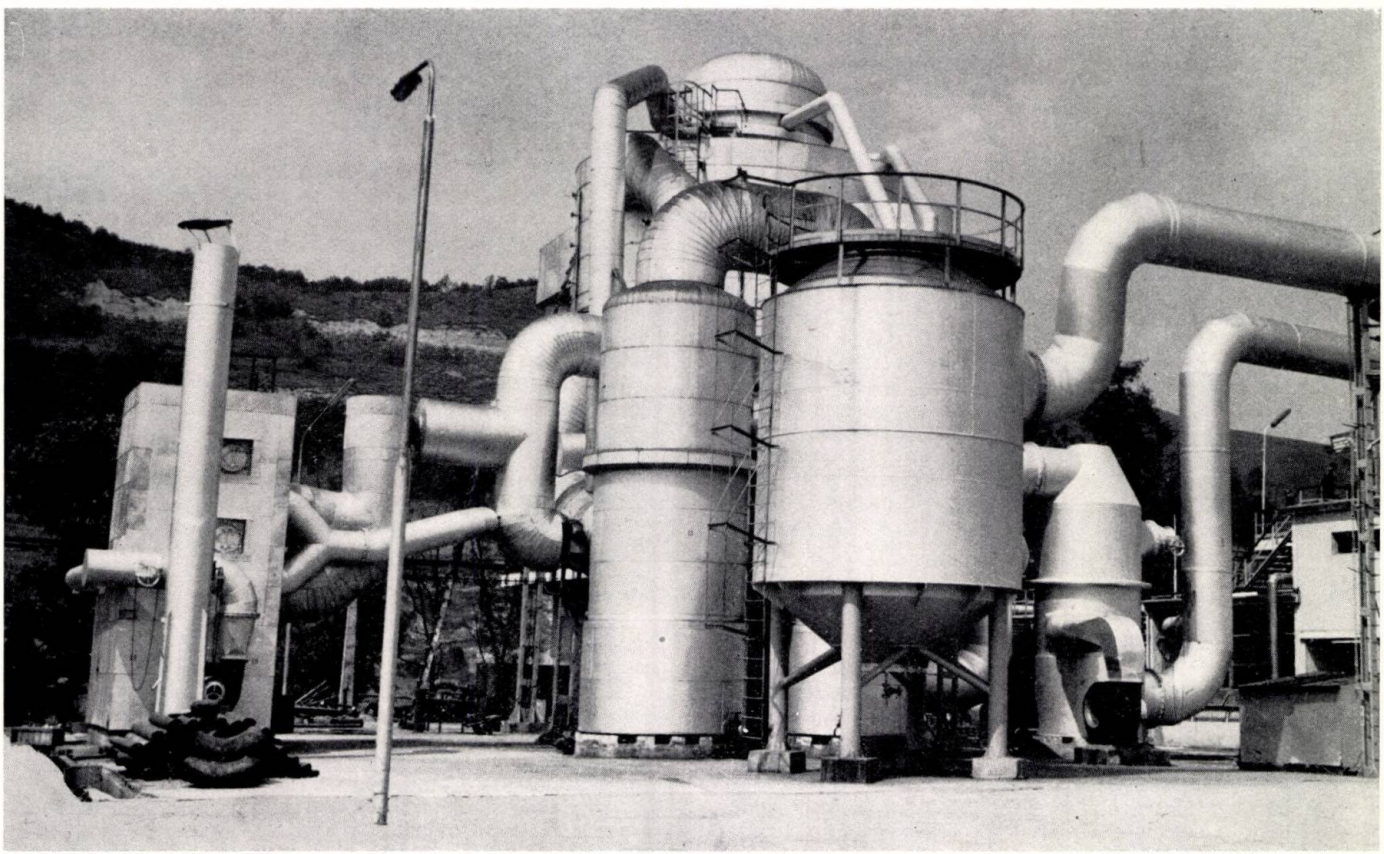
a) pregătirea expunerii și a materialului grafic;
b) montarea materialului demonstrativ;
c) predarea prelegerilor teoretice și practice;
d) examinarea cursanților;
e) planificarea și mobilizarea cursanților;
f) autodotarea laboratorului cu machete și scheme-tip.

Această metodă de instruire a personalului A.T.M. prin laborator-atelier-școală poate fi îmbunătățită prin sugestii date de personalul A.T.M. de la uzinele chimice existente.

★

Metoda expusă de autor se supune dezbaterii în paginile Revistei de Chimie, care invită pe toți cei interesați să facă propuneri concrete pentru generalizarea ei în cadrul Ministerului Industriei Chimice.

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇



Un aspect de la Combinatul chimico-metalurgic — Copșa-Mică.

A. S. Banciu

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN FABRICAREA BIOXIDULUI DE TITAN

Bioxidul de titan, numit şi alb de titan, este unul dintre cei mai valoroşi pigmenţi. Are o mare intensitate de acoperire, este netoxic, rezistent faţă de acizi, alcooli, apă de mare, gaze industriale şi temperaturi ridicate. Astfel, are utilizări largi în domenii variate, de la industria de lacuri şi vopsele şi fabricarea cauciucului sintetic pînă la industria cernelurilor tipografice şi la fabricarea pardoselilor.

În prezent, prin producţia sa de aproximativ 1,5 mil. t/an, care este în continuă creştere, poate fi considerat în categoria chimicalelor grele.

★

Titanul, izolat pentru prima dată de Berzelius în anul 1825, se găseşte în scoarţa pămîntului în proporţie de 0,41%, ocupînd astfel locul al zecelea, fiind deci mai răspîndit decît multe elemente binecunoscute, cum sînt: clorul, sulful, fosforul, carbonul, zincul etc.

El se găseşte însă foarte dispersat în cantităţi mici şi există puţine minereuri unde conţinutul metalic este mai ridicat şi din care extragerea lui sau a principalului său compus, bioxidul de titan, este economică.

De fapt, minereuri titanifere cu importanţă industrială sînt următoarele: rutilul (TiO_2) şi ilmenitul ($FeTiO_3$). În foarte mică măsură apare şi sfenul ($CaTiSiO_5$).

În prezent, din totalul acestor minereuri care se extrag pe plan mondial numai 2% se folosesc la separarea titanului metalic (cerut, în special, în tehnica rachetelor şi a avioanelor supersonice), în timp ce 91% se întrebuinţează la obţinerea bioxidului de titan, iar 7% se consumă direct sub formă de minereu în metalurgie.

În producţia de TiO_2 a ţărilor capitaliste, S.U.A. participă cu 50%, urmată de R. F. Germană cu 11% şi Anglia cu 10%.

În S.U.A., în prezent există 11 uzine care fabrică TiO_2, cu o capacitate totală de producţie de 725 mii t. Capacitatea instalaţiilor variază între 16,3 şi 142,4 mii t/an.

Ponderea mare a minereurilor titanifere întrebuinţate la fabricarea bioxidului de titan arată şi importanţa deosebită a acestuia. Într-adevăr, albul de titan s-a dovedit un pigment cu calităţi superioare în fabricarea lacurilor şi vopselelor, apoi în industria hîrtiei (hîrtie cretată), la fabricarea cauciucului, în acoperiri de pardoseli etc., şi astfel producţia lui a crescut mereu, în special după anul 1930, depăşind în prezent 1,5 mil. t, prevăzîndu-se să crească în viitor cu 4—6% pe an.

Baza de materii prime

Dintre minereurile care se exploatează pentru fabricarea industrială a bioxidului de titan, rutilul este cel mai important prin conţinutul ridicat de TiO_2 (90—98%). Zăcăminte importante de rutil se găsesc şi se exploatează în Australia, S.U.A., Canada, Brazilia şi în Ţările Scandinave. În ultimul timp au fost descoperite rezerve bogate şi în Africa (Sierra Leone). Producţia mondială de rutil este însă mică, aproximativ 210 000 t/an, din care Australia deţine aproximativ 90%.

Rutilul se descompune greu, şi din această cauză el nu este folosit la fabricarea titanului metalic, ci uneori este numai purificat pentru utilizarea lui direct ca alb de titan.

Mult mai răspîndit în natură este ilmenitul, o combinaţie între bioxidul de titan şi oxidul de fier, care se găseşte în special în S.U.A., India, Finlanda, U.R.S.S., Norvegia, Africa de nord, Australia şi Canada; se extrag anual aproximativ 2,5 mil. t, deci de circa 12 ori mai mult decît rutilul. La extragerea ilmenitului, S.U.A. participă cu 40%, Canada cu 17%, Norvegia cu 12%, iar Australia cu 10%. Evident, prelucrarea ilmenitului la bioxid de titan este mult mai grea, deoarece, pe lîngă 40—60% TiO_2, conţine şi 20—40% oxid de fier şi cîte 1% Al_2O_3 şi SiO_2, care trebuie separate şi îndepărtate, iar costul mult mai redus al ilmenitului faţă de cel al rutilului (circa 1/3) face eficientă folosirea acestuia.

Ilmenitul fiind relativ ieftin, cheltuielile de transport pe distanţe mari au un rol important, aşa încît este mai indicat să se prelucreze uneori minereurile la locul de producţie, chiar dacă calitatea lor este inferioară altora aduse de departe.

Bioxidul de titan intrat în producţia mare industrială, în special după anul 1932, era fabricat exclusiv din ilmenit prin procedeul sulfat, pînă după anul 1954, cînd concernul Du Pont a pus la punct un nou procedeu pe bază de clor, realizînd un pigment cu calităţi superioare celui obţinut pe bază de sulfat.

Concurenţa acestui nou procedeu, considerat un succes, a făcut ca marile societăţi care fabricau alb de titan prin procedeul sulfat să fie obligate să-şi îmbunătăţească şi să-şi modernizeze producţia, pentru a realiza o calitate mai bună a produsului, capabil să concureze pe cel rezultat prin procedeul clorurării.

În concurenţa dintre procedeul sulfat şi procedeul cu clor trebuie să se aibă în vedere un factor esenţial: disponibilul de materie primă.

Rezervele mondiale de ilmenit sînt mult mai bogate, după unii practic inepuizabile, şi sînt răspîndite în mai multe ţări. Ilmenitul se prelucrează — în general — la alb de titan mai economic prin procedeul sulfat, procedeul clorurării necesitînd ca materie primă un mineral cu o concentraţie mai mare de TiO_2, pe care o dă numai rutilul, care este însă mai scump.

În ultimii ani, ca materie primă se foloseşte şi zgura titaniferă, care se obţine din minereuri ilmenitice sărace în titan; se face iniţial o eliminare a fierului printr-o tratare metalurgică şi rezultă o zgură cu un conţinut de peste 70% TiO_2, care este atacat mai eficient de acidul sulfuric concentrat. Instalaţiile Soc. Kennecott Cooper Corp. şi New Jersey Zinc Co. au construit astfel de instalaţii pentru concentrarea minereurilor sărace, în care au realizat o capacitate de tratare anuală de 550 000 t ilmenit şi au obţinut circa 225 000 t zgură titaniferă cu un conţinut de 70% TiO_2.

Australia rămîne principala ţară exportatoare de minereu titanifer, cu 446 mii t ilmenit şi 194 mii t rutil (după datele anului 1964).

Între furnizorii de materie primă, India deţinea un loc important. Ea a exportat în anul 1957 350 000 t ilmenit, dar pînă în anul 1961 exportul a fost redus la 1/3, iar din anul 1962, exportul a încetat aproape, din cauza preţului de cost ridicat al ilmenitului, care nu a mai putut concura cu cel din Australia şi din ţările arhipelagului Malaez. Astfel, în India, industria de stat a trebuit să-şi închidă fabricile, cu excepţia uneia singure din Travancore, cu o capacitate de 18 t/zi, care funcţionează pentru acoperirea consumului intern. În prezent,

guvernul indian este în tratative cu unele firme străine în vederea construirii unei fabrici moderne de TiO_2.

Țări importante ca exportatoare de minereuri titanifere sînt: Finlanda, Norvegia, Malaezia, Republica Sud-Africană, Senegalul etc.

Procedee de fabricare

În fabricația industrială se întrebuințează procedeele: *1)* cu acid sulfuric, *2)* clorurarea și, mai recent, *3)* un procedeu mixt IITRI.

I. *Procedeul sulfat*

Minereul titanifer (în special ilmenitul sau zgura titaniferă) este atacat cu acid sulfuric, iar sulfatul de titan rezultat este hidrolizat la $Ti(OH)_4$, care prin calcinare la 800—1 000°C trece în TiO_2:

$$FeTiO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Ti(SO_4)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$Ti(OH)_4 \xrightarrow{800-1\,000^\circ C} TiO_2$$

Atacul cu acid sulfuric transformă ilmenitul în sulfat de titan și sulfat de fier. Produsul este solubilizat cu apă, iar apoi se reduc ionii ferici în ioni feroși mai solubili. Îndepărtarea cît mai completă a fierului este foarte importantă, deoarece prezența acestuia duce la o colorare nedorită a pigmentului final.

În practică, după solubilizare cu apă se introduce în soluție și pilitură de fier, pentru reducerea completă a ionilor de fier trivalenți în bivalenți, mai solubili, și astfel se poate îndepărta fierul mai ușor sub formă de $FeSO_4 . 7\,H_2O$.

Consumul specific pentru o tonă de TiO_2, folosind ilmenit, variază în funcție de concentrația în TiO_2 a ilmenitului. În general, se folosesc 3,1—3,3 t ilmenit și 4—4,7 t acid sulfuric.

Procedeul sulfat are un dezavantaj: bioxidul de titan rezultat, oricît ar fi de purificat, conține urme de impurități nedorite, care se absorb pe suprafața pigmentului. În final, prin procedeul sulfat se obțin greu cristale de TiO_2 de finețea celor cerute în prezent pe piața mondială.

Concurat tot mai puternic de alte procedee mai noi, procedeul sulfat trebuie să rezolve cît mai bine problema recuperării acidului sulfuric consumat în diferiți oxizi metalici conținuți în ilmenit și care nu se pot valorifica sub această formă.

2. *Procedeul clorurării*

Procedeul clorurării a fost realizat inițial de Du Pont în anul 1954, apoi și de alte firme, cu mici modificări. În ultimii ani, acest procedeu cîștigă importanță tot mai mare, prin calitatea superioară a bioxidului de titan rezultat.

Ca materie primă se folosește, cu bune rezultate, numai rutilul, din cauza conținutului ridicat în TiO_2, iar dacă se utilizează ilmenitul, acesta trebuie îmbogățit la concentrat de titan.

Se recomandă un minereu cu concentrație mare de TiO_2, pentru a se evita un consum mare de clor, scump, pentru formarea de cloruri nedorite de fier, siliciu, aluminiu.

Atacul minereului de fier se face cu clor gazos, în prezența unui dezoxidant, la aproximativ 800°C, și se obține tetraclorură de titan, care, fie prin hidroliză în fază de vapori, fie prin ardere directă cu oxigen, trece în bioxid de titan.

Reacțiile simplificate pot fi prezentate pentru alternativa hidroliză în reacțiile:

$$\underset{\text{(rutil)}}{TiO_2} + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO \qquad (a)$$

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{pigment}}{TiO_2} + 4HCl \qquad (b)$$

Există și variante ale procedeului cu clor, care nu diferă însă în fazele principale: procedeul francez al firmei « Fabrique des Produits Chimiques de Thann et Mulhouse » și procedeul englez al societății Leonard Process Corp.

Concentratul de titan este tratat după varianta franceză cu clor uscat într-un reactor cu strat fluidizat și se obține un amestec gazos. După răcirea acestuia, tetraclorura de titan lichidă se separă de solidele sublimate (în special $FeCl_3$) și apoi se purifică prin distilare, îndepărtîndu-se astfel celelalte elemente din grupa a IV-a, și în special tetraclorura de siliciu.

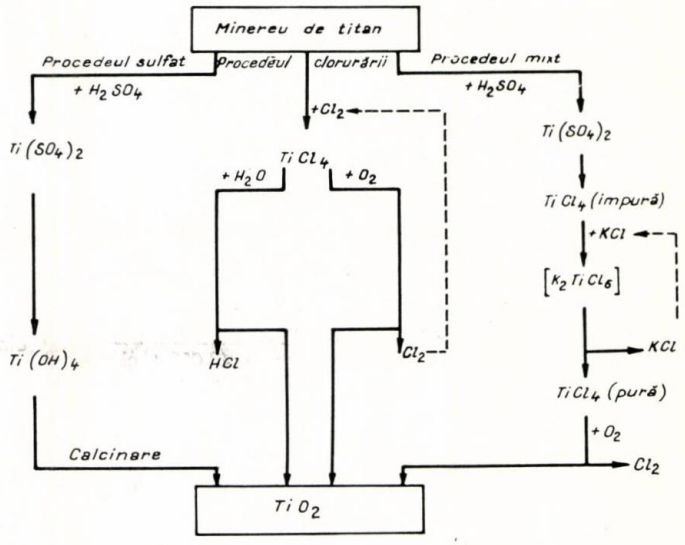


Fig 1. Schema de fabricare a bioxidului de titan prin cele trei procedee industriale.

Tetraclorura de titan purificată, tratată cu oxigen la 1 200°C, duce la TiO_2, iar clorul care se degajă se recuperează și recirculă:

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

Bioxidul de titan rezultat este apoi « degazat » de clor înainte de a fi măcinat.

Există și o altă variantă a procedeului englez Leonard Process Corp prin care oxidarea $TiCl_4$ la TiO_2 se face cu oxid și bioxid de carbon (sau oxigen amestecat cu CO_2), rezultînd ca subprodus CCl_4:

$$TiCl_4 + CO + CO_2 \rightarrow TiO_2 + CCl_4$$

În procedeul cu clor, cheltuielile de investiții sînt mai mici cu 20% decît în procedeul sulfat, fapt ce se reflectă în prețul de cost.

În cazul cînd în loc de rutil se folosește ilmenit, la fiecare tonă de bioxid de titan rezultat, se pierd 1,33 t clor, care se consumă pentru a transforma fierul conținut în ilmenit în triclorură ferică, produs dificil de separat și greu de plasat pe piață din cauza întrebuințărilor sale limitate.

3. *Procedeul mixt*

Este procedeul sulfat legat de linia clor și este cunoscut și sub numele IITRI (Illinois Institute of Tehnology Research Institute).

Se folosește ca materie primă ilmenit ieftin sau concentratul ilmenitic, care este tratat cu acid sulfuric, ca la procedeul sulfat. După ce reacția a avut loc, se face o clarificare a soluției prin îndepărtarea părții insolubile, iar soluția se concentrează și se îndepărtează fierul.

Soluția de sulfat de titan, în loc să fie apoi hidrolizată — ca la procedeul sulfat —, se tratează cu acid clorhidric gazos, care precipită la început restul de fier în $FeCl_3$. Soluția acidă de tetraclorură de titan se tratează cu clorură de potasiu solidă și se precipită ca complex sarea de potasiu a acidului hexaclorotitanic K_2TiCl_6, impuritățile rămînînd astfel în soluție și separîndu-se prin filtrare.

Sarea complexă se descompune apoi termic în KCl și $TiCl_4$ (vapori); KCl se recirculă în sistem, iar $TiCl_4$ se condensează.

Tetraclorura de titan se arde apoi în oxigen și se obține TiO_2, după reacțiile:

$$K_2TiCl_6 \xrightarrow{500^\circ C} TiCl_4 + 2KCl \qquad (a)$$

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2 \text{ (foarte pur)} \qquad (b)$$

Acest procedeu prezintă o serie de avantaje:

— se poate folosi ca materie primă ilmenit care este ieftin în loc de rutil care este scump. De asemenea, se poate folosi zgura de titan;

— se foloseşte acid clorhidric, care este mai ieftin decît clorul, şi rezultă ca subprodus clor foarte pur, care se poate valorifica;

— puritatea $TiCl_4$ rezultat este mai mare decît cea obţinută prin clorurarea directă a minereului de titan.

Acest procedeu se poate adapta la instalaţiile actuale, care funcţionează pe baza procedeului sulfat.

La folosirea acestui procedeu se întîmpină şi dificultăţi, şi anume:

— la fiecare tonă de TiO_2 rezultă şi 1,6 t clor, adică la o instalaţie cu o capacitate de 25 000 t bioxid de titan sînt necesare anual 45 000 t acid clorhidric şi rezultă 40 000 t clor.

Pentru îndepărtarea acestor dificultăţi, însă, au apărut şi soluţii optime, şi anume:

Instalaţia de bioxid de titan să fie cuplată cu o uzină chimică, în care să se folosească ca materie primă clorul rezultat ca deşeu de la descompunerea $TiCl_4$ şi în care să rezulte ca deşeu acid clorhidric, care să fie folosit la atacul sulfatului de titan. Există două asemenea instalaţii chimice care se recomandă a fi cuplate în fabricarea TiO_2 prin acest procedeu: fabricarea clorurii de vinil prin procedeul etilenă-dicloretan, sau fabricarea glicerinei prin clorurarea propilenei.

În toate ţările, utilizările principale ale TiO_2 sînt, în special, domeniul lacurilor şi vopselelor, care absorb peste 1/2 din total. Domeniile de utilizare a TiO_2 sînt date pentru patru ţări în tabela 1.

Tabela 1

DOMENIILE DE UTILIZARE A BIOXIDULUI DE TITAN * (ÎN %)

	S.U.A.	R.F.G.	Anglia	Japonia
Lacuri şi vopsele	62	68	55	52
Acoperiri de pardoseli	5	9	10	5
Industria hîrtiei	13	7	9	3
Industria cauciucului	4	6	9	13
Industria textilă	4	6	7	7
Alte utilizări	12	4	10	20
Total:	100	100	100	100

* Chemical Age, 24.II.1962.
Referativnîi Sbornik ekonomika promîşlennosti, nr. 11, 1963, p. 154. O.P.D.R., nr. 185, 12 iun. 1964, p. 4.

Aspecte economice

Bioxidul de titan rezultat prin diferite procedee, iniţial sub formă de precipitat, este calcinat la temperaturi diferite, obţinîndu-se în final două calităţi care se comercializează, forma anatas şi forma rutil (a nu se confunda cu minereul rutil).

Preţul pigmentului anatas variază în diferitele ţări vest-europene între 420 şi 500 dolari/t, iar al rutilului (pigment) între 480 şi 540 dolari/t. În general, preţul pigmentului rutil este mai ridicat cu 50 dolari/t faţă de forma anatas. În S.U.A., preţul este mai ridicat: aproximativ 560 dolari/t tipul anatas şi 606 dolari/t tipul rutil.

Acesta este însă preţul de vînzare pe piaţa ţărilor capitaliste. Preţul de cost este însă mult mai scăzut, fapt pentru care, probabil, întreprinderile producătoare capitaliste evită cu multă grijă să dea astfel de date. În cele ce urmează vom căuta să prezentăm cîteva dintre elementele determinante ale preţului de cost.

Evident, unul dintre elementele de bază este costul materiei prime utilizate, respectiv ilmenitul şi rutilul (minereu).

Preţul ilmenitului variază (după conţinutul în TiO_2), pentru o concentraţie de 40—44% TiO_2, între 18 şi 20 dolari/t. Dar ilmenitul suferă — de obicei — la locul de extracţie o concentrare, obţinîndu-se un concentrat ilmenitic cu un preţ de vînzare de 23—26 dolari pentru tona cu un conţinut de 59,5% TiO_2. Minereul de rutil (94% TiO_2) se vinde însă cu 110 dolari/t.

În afară de aceste concentrate minerale, la fabricarea bioxidului de titan se foloseşte şi zgura de titan care are un conţinut de aproximativ 70% TiO_2 şi se poate procura la 45 dolari/t).

Calculînd pe baza acestor preţuri tona de TiO_2 100%, rezultă următoarea situaţie:

1 t TiO_2 100% costă:

din	dolari
— ilmenit brut	44
— concentrate ilmenitice	46
— zgură titaniferă	64
— rutil	117

Aşadar, TiO_2 în concentratul ilmenitic costă numai 40% din cel rutilic, şi chiar dacă procedeul cu acid sulfuric prezintă consumuri specifice nu prea bune, costul final al bioxidului de titan este încă în situaţia de a putea concura procedeul clorurării. Nu trebuie uitat faptul că producţia mondială de minereu ilmenitic este de 12 ori mai mare decît cea a minereului rutil, şi deci şi procedeul folosit trebuie adaptat după materia primă disponibilă.

Aceste elemente de plecare ale costului materiei prime au fost dezvoltate şi în tabela 2, în care s-au avut în vedere şi consumurile specifice pentru cele trei procedee industriale analizate; datele concentrate sînt interesante.

Tabela 2

COSTUL MATERIILOR PRIME LA FABRICAREA UNEI TONE DE BIOXID DE TITAN

Materii prime	Consum specific, t/t	Cost, dolari/t	Procedee		
			sulfat	clorurare	IITRI
Ilmenit (42% TiO_2)	3,2	20	60,4	—	60,4
Acid sulfuric	4,0	26	104,0	—	104,0
Rutil (94% TiO_2)	1,15	110	—	126,5	—
Clor	1,9	70	—	133,0	—
Acid clorhidric	3,35*	33	—	—	110,5
Total	—	—	164,4	259,5	274,9**

* Din care 1,95 t pentru $TiCl_4$ şi 1,4 t reacţionează cu fierul la $FeCl_2$.
** Din acest preţ se scade costul a 1,6 t clor recuperat, considerat la preţul de 35 dolari/t (deci jumătate), adică 56 dolari, şi astfel costul final al materiilor prime revine la 218,9 dolari.

Materiile prime pentru procedeul clorurare sînt mai scumpe cu aproape 100 dolari/t faţă de procedeul sulfat, dar faptul că o bună parte din clorul folosit se recuperează şi se refoloseşte duce la o scădere importantă a costurilor la acest procedeu.

Procedeul IITRI, deşi după materiile prime folosite apare mai scump decît procedeul clorurării, întrucît rezultă ca subprodus clor foarte pur (1,6 t/t TiO_2), care, chiar dacă se calculează — din cauza operaţiilor pe care le mai necesită pentru valorificare — numai la jumătatea preţului (35 dolari/t), totuşi din costul de 274,9 dolari/t urmează să se mai scadă 56 dolari, deci costul materiilor prime prin acest procedeu scade la 219 dolari.

În tabela 3 este dată, după date engleze * o desfăşurare a preţului de cost pentru o instalaţie de 20 000 t/an, pentru procedeul sulfat. Reiese că materiile prime reprezintă 164,4 dolari/t, adică 43% din costul final.

Alte calcule americane, evident pentru instalaţii cu capacităţi mai mari de producţie, arată un preţ de cost final de numai 260 dolari/t, din care 190 dolari/t reprezintă materiile prime.

Aşadar, faţă de un preţ de vînzare de aproximativ 450—500 dolari/t, preţul de cost chiar de 380 dolari/t permite realizarea de beneficii substanţiale.

Pentru bioxidul de titan fabricat prin procedeul clorurării deşi nu sînt date publicate, din faptul că se vinde la preţuri care concurează cu acelea ale bioxidului de titan rezultat prin procedeul sulfat, deşi costul materiilor prime este mult mai ridicat, rezultă că costul prelucrării este şi mai scăzut. Desigur, faptul că clorul rezultat prin descompunerea $TiCl_4$ este recirculat, duce la o scădere substanţială a costului final.

* În: E.C.N. 1, nr. 19, 25.V.1962, p. 24, iar preţul adaptat la cel de la sfîrşitul anului 1965.

Tabela 3

COSTUL BIOXIDULUI DE TITAN
(în dolari/t la capacitatea de 20 000 t/an)

Materii prime		
— ilmenit (3,2 t × 20 dol.)	60,4	
— acid sulfuric 66° Bé (4,0 t × 26 dol.)	104,0	
		164,4
Utilităţi	38	
Manoperă, întreţinere, supraveghere	72	
Amortizări şi dobînzi	87	
Cheltuieli de cercetare şi diverse	18,6	
Total:		380,0

Literatura de specialitate nu este prea bogată în date cu privire la costul investiţiilor. Din datele publicate rezultă că o instalaţie cu o capacitate de 10 000—12 000 t/an costă 9—12 mil. dolari, deci o investiţie specifică de 900—1 100 dolari/t/an.

Instalaţiile cu o capacitate de 24 000—25 000 t/an costă 15—21 mil. dolari, deci o investiţie specifică de 600—840 dolari/t/an, iar cele cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, aproximativ 26 mil. dolari, iar investiţia specifică scade la 516 dolari/t/an.

Concluzii

În fabricarea bioxidului de titan procedeul se alege în funcţie de materia primă disponibilă.

Ilmenitul impune procedeul sulfat, pentru a se evita ca clorul scump să se consume şi în transformarea celorlalţi componenţi metalici neutili din ilmenit (fier, aluminiu, siliciu etc.) în clorurile respective, care nu pot fi valorificate.

Minereul de rutil recomandă procedeul clorurării. Faptul că rutilul şi clorul sînt mult mai scumpe decît ilmenitul şi acidul sulfuric cu aproape 100 dolari/t TiO_2 obţinut este compensat de faptul că o bună parte din clorul folosit se recuperează şi se recirculă.

Procedeul IITRI permite folosirea ca materie primă a ilmenitului şi acidului sulfuric, iar adaosul de acid clorhidric de peste 3 t/t TiO_2 se compensează cu faptul că rezultă şi clor foarte pur, care se poate valorifica mai ales în instalaţiile cuplate, după cum s-a arătat.

În figura 1 este dată schema de fabricare a bioxidului de titan prin cele trei procedee industriale, iar în tabela 4 sînt centralizate succint avantajele şi dezavantajele acestor procedee.

Tabela 4

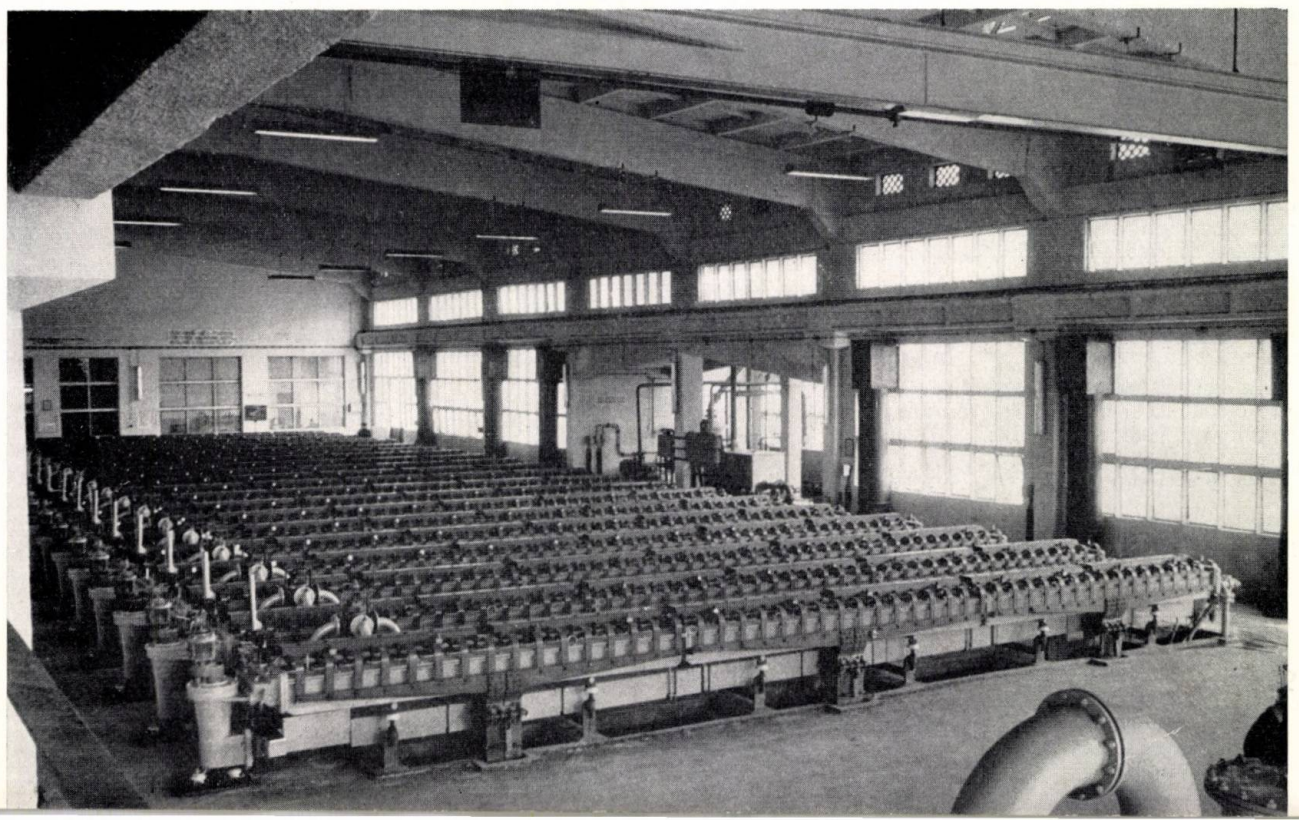
Procedee	Avantaje	Dezavantaje	Observaţii
Sulfat	Foloseşte materii prime ieftine, ilmenit şi acid sulfuric	Calitatea mai slabă a TiO_2 rezultată *	Trebuie recuperat acidul sulfuric
Clorurării	Rezultă TiO_2 de calitate superioară Din clorul folosit o parte se recuperează şi recirculă	Foloseşte materie primă scumpă, rutil şi HCl	Necesită sursă ieftină de clor
Mixt (IITRI)	Foloseşte materie primă ieftină: ilmenit, acid sulfuric şi acid clorhidric Rezultă ca produs secundar clor care poate fi valorificat	Are faze mai multe şi mai greoaie	Instalaţia este avantajos să fie cuplată cu o industrie care necesită clor şi eliberează ca produs secundar HCl

* Este necesară valorificarea de cantităţi mari de $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$.

Bibliografie

1. * * * În: European Chemical News, **3**, nr. 90, 4.X.1963, p. 27; **1**, nr. 19, 25.V.1962, p. 24; **8**, nr. 188, 20.VIII.1965, p. 19; 5, nr. 115, 27.III.1964, p. 26.
2. * * * În: Chemik, nr. 3, mart. 1964, p. 96—97; nr. 4, apr. 1964, p. 140.
3. * * * În: Chemical Age, 24.02.1962; 28.03.1964, p. 523.
4. * * * În: Chem. Eng. din 13.IV.1, 1964, p. 83—84.
5. * * * În: Referativnii Sbornik ekonomika promîşlennosti, nr. 11, noiemb. 1963, p. 154.
6. * * * În: B.I.K.I. nr. 30 (2 487) 10.03.1964, p. 5; nr. 49 (2 662), 24.04.1965, p. 5.
7. * * * În: Revue des Produits Chimiques, nr. 1 320, 15.04.1964; nr. 1 315, 15.11.1963, p. 587.
8. * * * În: O.P.D.R. nr. 185, 12 iunie 1964, p. 9.
9. * * * În: Chim. Ind., nr. 2, febr. 1964, p. 121.
10. * * * În: Chemical Trade Journal **154**, nr. 4 009, 10.04.1964, p. 505.
11. * * * În: Ann. des Mines, nr. 3, mart. 1964, p. 54.
12. * * * În: Chem. Ind., nr. 3, mart. 1964, p. 139.
13. * * * În: Sulphur, nr. 3, mart. 1964, p. 17—19.

Celule de electroliză. Uzinele chimice — Turda.



C. Botez*

CIANAMIDA DE PLUMB—PIGMENT ANTICOROSIV

În prezent problema protecţiei împotriva coroziunii constituie o preocupare de prim ordin a tehnicii moderne. Se cunosc o serie de pigmenţi care, acoperind suprafeţele metalice prin intermediul unei pelicule ce aderă la metal, are efect pronunţat de protecţie împotriva coroziunii agenţilor atmosferici. Dintre pigmenţii cei mai utilizaţi în acest scop se remarcă miniul de plumb (ca vopsea de grund), galbenul de crom, plumbatul de calciu, silicocromatul de plumb etc.

Cianamida de plumb, pigment cu proprietăţi anticorosive, rezolvă în mod favorabil îmbunătăţirea proprietăţilor pigmenţilor anticorosivi pe bază de plumb, şi anume:

— conţinut în plumb mai scăzut (84—85,5%), faţă de miniul de plumb cu un conţinut de 91%, factor care, pe lîngă faptul că reduce consumul de plumb, micşorează toxicitatea pigmentului;

— nuanţa deschisă galben-lămîie face posibilă folosirea lui nu numai ca vopsea de grund, ci şi ca vopsea de acoperire;

— are o greutate volumetrică mult mai mică decît cea a miniului de plumb, din care cauză nu sedimentează din amestecul cu liant;

— bazicitatea pigmentului nefiind dată de PbO, cum este cazul miniului de plumb, pigmentul nu saponifică acizii graşi din liant şi deci nu cimentează vopseaua, aceasta putînd fi păstrată timp îndelungat.

Procedeul de obţinere

Principiul de obţinere constă în precipitarea cianamidei de calciu cu o sare, azotat sau acetat de plumb. Procesul tehnologic comportă următoarele faze:

1. Obţinerea soluţiei de cianamidă de calciu prin dizolvarea cianamidei solide în apă.

2. Obţinerea sării de plumb.

3. Precipitarea pigmentului.

În urma cercetărilor de laborator efectuate asupra fiecărei faze a procesului tehnologic, s-au obţinut date cu privire la condiţiile optime de obţinere a pigmentului.

1. Obţinerea soluţiei de cianamidă de calciu

Soluţia de cianamidă de calciu se obţine prin dizolvarea cianamidei de calciu solide într-un volum de apă de cinci ori mai mare decît volumul cianamidei tehnice.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$2CaCN_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$CaCN_2 + 2H_2O \rightarrow NH_2{-}CN + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

În decursul reacţiei (2) se pierde cianamidă de calciu, deoarece cianamida hidrolizează cu formare de bioxid de carbon şi amoniac, conform reacţiei:

$$NH_2{-}CN + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

Dizolvarea se face sub agitare continuă timp de o oră, la temperatura normală. Deoarece cianamida de calciu tehnică conţine multe substanţe insolubile, soluţia se filtrează după o prealabilă decantare. Soluţia filtrată conţine 16—18 g $CaCN_2$/l. Această concentraţie este mică, dar influenţează în mod favorabil calităţile pigmentului. Pentru a obţine o soluţie mai concentrată, cianamida de calciu se dizolvă în contracurent într-o baterie de patru dizolvatoare (tabela 1).

Din tabela 1 se constată că maximum de concentraţie se obţine în vasul 4, iar *p*H-ul soluţiei este 10.

O atenţie deosebită în procesul tehnologic trebuie acordată stabilităţii soluţiei de cianamidă de calciu. Această stabilitate este în funcţie de doi factori, şi anume: temperatura soluţiei şi timpul de păstrare a soluţiei obţinute. La ridicarea temperaturii concentraţia soluţiei de cianamidă de calciu scade, după cum şi timpul de păstrare a soluţiei are acelaşi efect.

Scăderea concentraţiei soluţiei de cianamidă de calciu în funcţie de temperatură este următoarea:

Temperatură, °C	20	50	80	100
Concentraţie, g $CaCN_2$/l	18,1	17,2	17	14,9

În mod analog, concentraţia soluţiei scade cu creşterea timpului de păstrare a soluţiei:

Timpul, min	0	2	5	8	10	15
Concentraţia, g $CaCN_2$/l	17,3	16,2	15,6	15	14,5	13,2

Din rezultatele obţinute se constată că dizolvarea cianamidei de calciu trebuie efectuată la rece, iar prelucrarea soluţiei obţinute să se facă într-un timp cît mai scurt.

2. Obţinerea sării de plumb

Se tratează litarga cu acid azotic sau acid acetic. În acest scop se folosesc vase de dizolvare sau mori tambur cu bile, la temperatura de 20°C. Reactanţii se adaugă în proporţia necesară obţinerii în final a unei soluţii care conţine 10% sare de plumb, iar *p*H-ul soluţiei să fie 5. Litarga eventual nedizolvată se lasă să se decanteze şi se recirculă la o nouă şarjă.

3. Precipitarea pigmentului

Cercetările de laborator asupra condiţiilor optime de precipitare a pigmentului au dus la următoarele rezultate:

a) Influenţa concentraţiei în cianamidă în produsul finit în funcţie de randamentul în pigment. În acest scop s-a lucrat în aceleaşi condiţii cu cîte 200 ml cianamidă de calciu, care s-au precipitat cu cantităţi stoichiometrice de sare de plumb

Tabela 1

Vasul nr.	Volumul soluţiei, ml	Concentraţia soluţiei, g $CaCN_2$/l
1	660	16—18
2	600	20
3	540	40,2
4	500	66,47

* Fabrica de cauciuc—Braşov.

(azotat, respectiv acetat de plumb). Din rezultatele obținute (fig. 1) se pot trage următoarele concluzii:

La folosirea unei soluții cu concentrație de 20% cianamidă de calciu, randamentul obținut este maxim. La mărirea concentrației soluției de cianamidă de calciu, scade concentrația cianamidei de plumb în pigment, datorită formării hidroxidului de calciu, care coprecipită sărurile bazice de plumb. Deci, în scopul obținerii concentrației maxime în $PbCN_2$, se pot utiliza soluții de la prima dizolvare (tabela 1).

b) Stabilirea raportului molar al celor doi reactanți. Pentru a stabili raportul molar optim între cei doi reactanți s-au efectuat precipitări cu următoarele proporții de reactanți: 1:1; 1:1,1; 1,1:1 și 1,5:1. În tabela 2 sînt indicate rezultatele obținute în ceea ce privește conținutul în cianamidă de plumb în produsul de reacție și conversiile realizate, în funcție de rapoartele molare și de natura sării de plumb folosite.

Analizînd datele din tabela 2 se observă că concentrația maximă în cianamidă de plumb în produsul finit se obține cînd se folosește ca sare de plumb azotatul de plumb în raport de $Pb(NO_3)_2/CaCN_2$ 1:1,1, ceea ce înseamnă un exces de 10% $CaCN_2$.

c) Influența pH-ului la precipitare. Acest parametru al procesului tehnologic influențează sensibil conținutul în cianamidă de plumb în produsul finit, nuanța pigmentului și randamentul de transformare.

*p*H-ul optim al precipitării trebuie ales de așa natură, încît să nu precipite hidroxidul de plumb sau alte săruri bazice care impurifică pigmentul și influențează nuanța pigmentului.

În acest scop s-au făcut precipitări la *p*H = 8, 9, 10, lucrîndu-se cu ambele săruri de plumb în aceleași condiții. S-au obținut datele din tabela 3.

Se constată că cele mai bune rezultate se obțin lucrînd cu acetatul de plumb, la *p*H = 9.

Avantajul folosirii în proces a acetatului se remarcă și prin aceea că temperatura de lucru poate fi mai scăzută, și anume cuprinsă între 25 și 30°C, față de cazul cînd se lucrează cu azotat de plumb, cînd temperatura de lucru trebuie să fie ~ 40°C.

d) Influența temperaturii de precipitare. Temperatura este un parametru care influențează în mod direct procesul de fabricație. Temperatura optimă de precipitare, pentru a obține un conținut maxim în cianamidă și un randament maxim de transformare, este de 30°C.

Concluzii

Pentru a lucra în condițiile cele mai avantajoase obținerii cianamidei de plumb, se recomandă următorii parametri de bază:

concentrația soluției de cianamidă de calciu	20 g/l
raport molar între reactanți $Pb(NO_3)_2/CaCN_2$	1:1,1
*p*H	9–10
temperatura de lucru	⩽ 30°C

În aceste condiții se obține un produs cu un conținut în cianamidă de 88%, ceea ce corespunde la un conținut în plumb de 84–85,5%, cu o conversie de 85–90%.

Din comparația proprietăților de pigmentare a cianamidei de plumb cu cele ale miniului de plumb reiese:

	$PbCN_2$	Pb_3O_4
Pb metalic, %	84–85,5	91
Greutatea specifică aparentă		
netasată	350–450	2 710
tasată	600–700	3 500
Absorbție ulei, %	22–30	6–12
Putere de acoperire	40–50	120
Greutate specifică	6,8	8,6

se pot trage următoarele concluzii:

– avînd un conținut mai scăzut în plumb, toxicitatea cianamidei de plumb este mai scăzută;

– greutatea specifică fiind mai mică, pigmentul nu mai sedimentează din amestecul cu liant;

– ca dezavantaj prezintă o dispersitate mai mare, ceea ce duce la o absorbție mai mare de ulei.

Cu toate că absoarbe mai mult ulei, avînd o putere de acoperire mult mai mare decît a miniului de plumb, costul unei acoperiri cu cianamidă de plumb este mai scăzut.

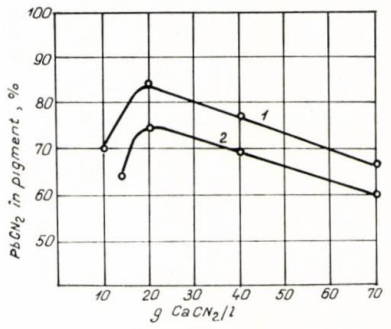


Fig. 1. Concentrația în funcție de randament:
1 – precipitare cu azotat de plumb; *2* – precipitare cu acetat de plumb.

Tabela 2

Raport molar	$PbCN_2$ în produs, %		Conversie, %	
	$Pb(NO_3)_2$	$Pb(CH_3-COO)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Pb(CH_3-COO)_2$
1:1	81	80,5	92,3	93,9
1:1,1	84	83,8	93	94
1,1:1	80,2	78,2	85,5	90
1,5:1	76	75,6	85	87

Tabela 3

*p*H	$PbCN_2$ în produsul finit, %		Conversie, %	
–	$Pb(NO_3)_2$	$Pb(CH_3-COO)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Pb(CH_3-COO)_2$
7	–	–	–	–
8	68,0	77,5	71,5	83,5
9	80,0	81,2	84,5	90,0
10	72,0	74,0	75,0	78,0

Datorită nuanței frumoase (galben-lămîie), simplității utilajului care se folosește în cazul aplicării practice, precum și avantajelor descrise, cianamida de plumb este un pigment anticorosiv, care poate să înlocuiască cu succes miniul de plumb.

Existența în țară a materiilor prime necesare pentru obținerea acestui pigment reprezintă perspectiva pentru aplicarea lui în practică.

PROTECȚIA muncii

CONSIDERAȚII PRACTICE PRIVIND DETERMINAREA OXIDULUI DE CARBON ÎN MEDIU INDUSTRIAL

Gh. Popescu, Gh. Delinschi și Gh. Tobă

Oxidul de carbon este unul dintre gazele cele mai răspîndite în mediul industrial, dată fiind multitudinea de surse de la care poate proveni. Concentrații mari se degajă de la furnale, cocserii, fabrici de amoniac, fabrici de var, termocentrale, motoare cu ardere internă, diferite cuptoare etc.

Oxidul de carbon este considerat ca fiind deosebit de toxic, avînd o afinitate pentru hemoglobină de peste 200 de ori mai mare decît oxigenul, formînd carboxihemoglobină, combinație stabilă, nedisociabilă la nivelul celulelor. Hemoglobina pierde astfel din capacitatea de transport al oxigenului, intoxicația apărînd mai rapid sau mai lent în funcție de gradul de poluare a mediului, precum și de timpul lucrat într-un astfel de mediu [1].

Concentrația maximă admisă pentru oxidul de carbon în mediul de lucru este de 30 mg/m^3, de unde decurge importanța ce se acordă preciziei și dinamismului urmăririi lui.

Determinarea acestei noxe ridică o serie de probleme, dat fiind faptul că majoritatea metodelor chimice nu sînt specifice. Au fost elaborate o serie de metode, majoritatea avînd la bază reacția de oxidoreducere sau de formare de complecși, dintre acestea însă numai o parte se pretează pentru microdeterminări.

În mod curent, determinarea oxidului de carbon din aer pentru investigări toxicologice se face prin metodele:

— oxidarea cu clorură paladoasă în mediu de acid clorhidric [2, 3, 5, 6];

— oxidarea cu anhidridă iodică urmată de titrarea cu tiosulfat de sodiu a iodului pus în libertate sau dozarea conductometrică a bioxidului de carbon rezultat [1, 2, 3, 5, 6].

Aceste metode, deși sensibile, nu se pot aplica în condiții în care în amestecul gazos, alături de oxidul de carbon, se află și alte componente reducătoare, ca: hidrogen, hidrogen sulfurat, hidrocarburi nesaturate, anhidridă sulfuroasă etc.

Cum în majoritatea cazurilor oxidul de carbon este însoțit de gaze reducătoare care pot interfera, folosind aceste metode de determinare se pun în evidență concentrații mai mari decît cele reale, în funcție de concentrația componentei care interferă.

Apar uneori ca inexplicabile situații cînd în unele locuri de muncă (de exemplu la fabricile de amoniac, unde, alături de oxidul de carbon, se degajă în aer și cantități mult mai mari de hidrogen) se înregistrează concentrații cu depășiri de aproximativ 20—30 de ori peste limita admisă, iar muncitorii care își desfășoară activitatea în locurile de muncă respective nu prezintă o simptomatologie care să reflecte un mediu de lucru intens viciat.

Obținerea unor concentrații neexacte, mult superioare celor reale, poate atrage după sine unele cheltuieli inutile făcute pentru asanarea mediului de lucru, ca: mărirea capacității de ventilație, revizuirea instalației etc., precum și acordarea sporurilor pentru condiții vătămătoare de muncă.

Printre metodele sensibile și specifice pentru determinarea oxidului de carbon sînt cele bazate pe formarea de complecși folosind:

— clorură paladoasă și ortofenantrolină în prezență de hidrat de hidrazină [4];

— hemoglobină [1].

Aceste metode nu sînt aplicate în mod curent, întrucît sînt laborioase, impun prepararea unor etaloane de gaz (oxid de carbon) sau folosirea unor cantități apreciabile de material biologic (sînge).

Toate metodele menționate, pe lîngă dezavantajele prezentate, nu permit estimarea rapidă a degajărilor accidentale de oxid de carbon.

În ultimul timp, metodele fizico-chimice au căpătat o tot mai largă aplicare în analiză. Printre acestea se numără metoda bazată pe absorbție, în infraroșu, care asigură specificitate precisă și rapiditate, avînd o aplicabilitate largă în domeniile tehnic, biologic și toxicologic [1, 4, 8].

Aparatele pentru determinarea continuă a concentrațiilor de oxid de carbon în infraroșu se bazează pe proprietatea moleculelor eteroatomice (CO, CO_2, SO_2, CH_4, C_2H_2 etc.) dintr-un amestec gazos de a absorbi selectiv radiații în infraroșu, trecînd astfel într-o stare excitată, ca urmare a creșterii energiei de rotație și vibrație.

Lungimile de undă la care are loc absorbția sînt determinate de caracterul legăturilor interatomice în moleculă. Diferența între energia reziduală a unui flux de radiații infraroșii ce a străbătut un mediu gazos absorbant în domeniul de frecvență respectiv și energia unui alt flux, de aceeași intensitate, ce a străbătut un mediu practic neabsorbant, este proporțională cu numărul de molecule absorbante întîlnite respectiv în concentrația componentei de analizat.

Această diferență de energie este dată de relația:

$$E = (Ev' - Ev) + (Er' - Er),$$

în care:

Ev și Er reprezintă energia de vibrație și rotație în starea normală a moleculei;

Ev' și Er' — în starea de excitație a moleculei.

În figura 1 este prezentată schema principială a aparatului. Traductorul, compus dintr-o cameră prevăzută cu două despărțituri prin intermediul unei diafragme metalice, se umple cu un gaz cuprinzînd, într-o anumită concentrație, componenta ce se analizează; alături de această diafragmă există o placă perforată. Diafragma și placa constituie elementele unui condensator.

De la două surse se emit radiații infraroșii cu lungime de undă corespunzătoare zonei de absorbție a gazului de analizat.

În cazul în care ambele fluxuri de radiație de intensități egale străbat un mediu gazos neabsorbant (camerele de comparație *7* și de măsurare *8*), ele vor ajunge nealterate în cele două despărțituri ale camerei traductorului. Astfel, energia moleculelor absorbante crește, respectiv crește presiunea în mod egal în ambele despărțituri ale camerei, așa încît diafragma traductorului rămîne nemișcată. În cazul în care unul dintre fluxuri a străbătut un mediu gazos (din camera de măsurare *8*), care absoarbe la aceeași lungime de undă la care absoarbe și gazul închis în camera traductorului, acesta ajunge atenuat în traductor.

Presiunea în această despărțitură a traductorului va fi mai mică, astfel încît diafragma se va deforma, avînd concavitatea spre interior. În felul acesta, capacitatea condensatorului variază propor-

ţional cu deformarea, respectiv cu concentraţia gazului.

Fasciculele de radiaţii sînt întrerupte periodic de un obturator, acţionat de un motor sincron cu o frecvenţă anumită.

Tensiunea alternativă care apare este amplificată, redresată şi înregistrată direct în concentraţia gazului respectiv.

Controlul funcţionării aparatului se face periodic cu gaze-etalon furnizate de către Institutul de metrologie din cadrul Direcţiei generale pentru metrologie, standarde şi invenţii.

Industria noastră chimică este dotată cu aparate automate care funcţionează pe principiul descris, destinate să determine concentraţia oxidului de carbon cu diferite domenii de măsurare în scopuri tehnologice.

La fabricile de amoniac, unde apar cele mai mari anomalii la determinarea oxidului de carbon prin metoda folosită, datorită prezenţei hidrogenului, sînt instalate astfel de aparate, avînd un domeniu de măsurare care corespunde nevoilor de investigare în toxicologia industrială.

Gazul de sinteză obţinut prin tratarea catalitică a metanului este supus operaţiei de conversie a oxidului de carbon, rezultînd gaz convertit cu următoarea compoziţie: 60,5% H_2; 20,2% N_2; 4% CO; 14,8% CO_2 şi 0,5% CH_4 [8].

După comprimare şi purificare, gazul de sinteză conţine 20 p.p.m. (25 mg/m³).

Aparatele pentru determinarea concentraţiei oxidului de carbon în infraroşu, instalate pe fluxul tehnologic înaintea operaţiei de sinteză a amoniacului, au domeniul de măsurare de 0—200 p.p.m. (0—250 mg/m³).

Dificultăţile întîmpinate la determinarea oxidului de carbon prin metodele chimice amintite, precum şi dotarea fabricilor respective cu aceste aparate au dus la ideea extinderii folosirii lor şi în scopul investigării toxicologice. A fost încercată această posibilitate, determinîndu-se rezultate pozitive care pot contribui şi la legarea mai strînsă a problemelor toxicologiei de producţie.

În acest scop, s-au făcut analize de oxid de carbon în timpul unor probe tehnologice la o fabrică de amoniac, unde există cantităţi mari de hidrogen în mediul de lucru, precum şi la turnătorie, unde se presupune absenţa hidrogenului, folosind comparativ metoda chimică cu clorură paladoasă, un aparat tip U.R.A.S. de fabricaţie Hartmann Brown şi tubuşoare tip Dräger-Chemie pentru CO 10/a cat. nr. Ch. 289/2 seria 2068.

Ca tehnică de recoltare a probelor de aer cu oxid de carbon din diferite locuri de muncă s-au folosit recipiente din material plastic sau mingi de cauciuc de 2—3 l şi o pompă manuală.

De fiecare dată, înainte de recoltare, recipientul s-a spălat de două-trei ori cu gazul de analizat, după care s-a racordat la aparat şi, prin manevrarea robinetului cu trei căi, cu care aparatul este prevăzut, s-a introdus gazul în camera de analiză cu un debit de 30 l/h. Timpul de răspuns al aparatului este de cel mult un minut.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor de oxid de carbon efectuate în cinci locuri de muncă. Cifrele reprezintă media valorilor găsite pe fiecare loc de muncă.

Oxidul de carbon găsit în mediul de lucru provenea de la o instalaţie în care

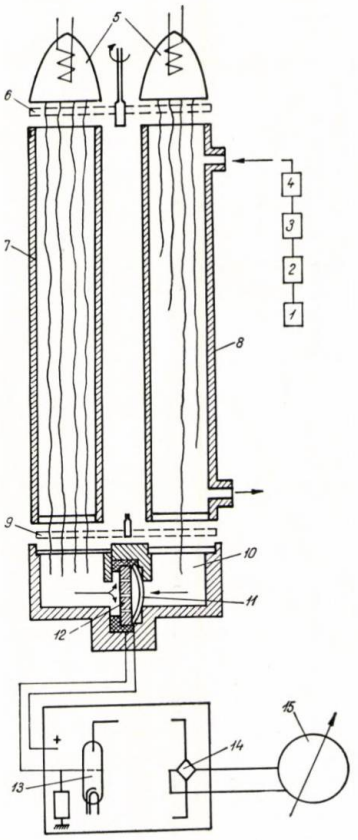


Fig. 1. Schema de principiu a aparatului pentru determinarea oxidului de carbon bazat pe absorbţia în infraroşu:

1 — recipient de gaz; *2* — filtru; *3* — pompă; *4* — rotametru; *5* — sursă de radiaţii infraroşii; *6* — obturator acţionat electric; *7* — cameră de comparaţie; *8* — cameră de măsurare; *9* — obturator acţionat manual; *10* — traductor; *11* — diafragmă; *12* — placă perforată; *13* — amplificator; *14* — redresor; *15* — instrument indicator (registrator).

acesta exista într-o concentraţie de 4%, iar hidrogenul 60%, aşadar, raportul 15/1 hidrogen/oxid de carbon.

Faţă de datele obţinute cu aparatul U.R.A.S., tubuşoarele de detecţie Dräger au pus în evidenţă concentraţii de oxid de carbon de 2,3—2,6 ori mai mari,

Tabela 1

Aparatul U.R.A.S., mg/m³CO	Tubuşoare Dräger, mg/m³	Metoda cu $PdCl_2$, mg/m³
169	455	1 424
250	625	1 518
152	386	1 357
80	185	400
81	205	562

Tabela 2

Aparatul U.R.A.S., mg/m³CO	Tubuşoare Dräger, mg/m³	Metoda cu $PdCl_2$, mg/m³
30	0	38
19	0	25

indiferent de locul de recoltare a gazului analizat, iar prin metoda cu clorură paladoasă s-au pus în evidenţă concentraţii de 5—9 ori mai mari.

Raportul între rezultatele obţinute prin metoda cu clorură paladoasă şi aparatul U.R.A.S. variază sensibil, fapt explicat prin diferenţa mare de densitate a hidrogenului şi oxidului de carbon, care duce la separarea lor, cunoscînd că recoltarea probelor s-a făcut din diferite locuri.

Rezultatele obţinute în sala unei turnătorii au fost cele din tabela 2.

Din tabela 2 reiese că, în condiţiile unor concentraţii mici de oxid de carbon şi lipsei hidrogenului, tubuşoarele indicatoare Dräger 10/a nu au detectat prezenţa oxidului de carbon.

Valorile obţinute prin metoda cu clorură paladoasă au fost de 1,27—1,31 ori mai mari decît cele obţinute cu aparatul U.R.A.S., aceasta probabil datorită prezenţei unor concentraţii mici de bioxid de sulf [7].

În concluzie, întrucît majoritatea instalaţiilor din industria chimică în care se degajă oxidul de carbon sînt dotate cu aparate de analiză prin absorbţie în infraroşu, există posibilitatea extinderii folosirii acestor aparate pentru investigarea toxicologică fără a afecta parametrii tehnologici.

Folosirea acestei posibilităţi prezintă următoarele avantaje:

— rapiditate ;
— precizie;
— specificitate;
— economie de reactivi.

Metoda prezintă avantajul că, în cazul unor avarii, însuşi personalul secţiei poate determina cu promptitudine concentraţia de oxid de carbon în vederea luării de măsuri necesare pentru evitarea cazurilor de intoxicaţii.

Totodată, existenţa în întreprinderi a analizoarelor prin absorbţie în infraroşu a oxidului de carbon permite determinarea rapidă a acestui gaz în orice loc de muncă din întreprinderea respectivă, cunoscînd că tehnica de recoltare a probelor este extrem de simplă.

Bibliografie

1. Raymond, V. şi Valland, A. L'oxyde de carbone et l'oxycarbonisme, ed. II, Paris, 1962.
2. Morris Jacobs. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons Hazard and solvents, ed. II, London, 1949, p. 401—440.
3. René Fabre şi René Truhaut. Precis de toxicologie I, ed., Paris 1960, p. 120—143.
4. Burianek, Z. şi Burianova, J. În: Collection of Czech. Chem. Commun. **28,** nr. 11, 1963, p. 2 895—2 901.
5. Lawrence Fairhall. Industrial Toxicology, ed. II, Baltimore, 1957, p. 182—183.
6. Frank Patty. Industrial Hygiene and Toxicology, **II,** ed. II, New York/London 1962, p. 924—936.
7. Ceauşescu, D. În: Rev. Chim. **16,** nr. 3, mart. 1965, p. 165; În: Stadthygiene, nr. 6, 1964, p. 129—134.
8. Ionescu, N. Tehnologia amoniacului, a acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, ed. II, Bucureşti. Editura de stat didactică şi pedagogică, 1960.

Lucrarea a fost elaborată în cadrul Laboratorului central de toxicologie industrială, Bucureşti.

UNELE MĂSURI DE PROTECȚIE LA INSTALAȚIILE DE POLIMERIZARE A CLORURII DE VINIL

În anul 1964 la Hebronville, Mass., în S.U.A., o instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil, cu o capacitate de producție de 60 000 t/an, a fost complet distrusă de o explozie care a produs moartea a șapte operatori și rănirea a încă doi. Cercetările făcute ulterior au dus la concluzia că explozia s-a datorat scăpărilor de monomer dintr-unul din reactoarele de polimerizare, pe la partea superioară a acestuia, printr-un vizor crăpat. Cu toate eforturile operatorilor de a preîntîmpina catastrofa, concentrația de monomer în interiorul halei de polimerizare a atins în șapte minute limita de explozie, care astfel nu a mai putut fi evitată.

Cu prilejul cercetărilor care au urmat au rezultat unele măsuri suplimentare de tehnica securității ce au fost aplicate la reconstruirea uzinei.

Dacă instalația este perfect etanșă, monomerul nu prezintă pericol de explozie. Dacă însă există posibilitatea unor scăpări în zona de lucru și concentrația monomerului atinge limita inferioară de 4% în volum, orice scînteie întîmplătoare duce la o explozie.

La proiectarea noii instalații de polimerizare o primă măsură de protecție constă în evitarea oricărei posibilități de a se forma o scînteie în clădirea în care sînt amplasate reactoarele. Ca urmare, toate aparatele de măsură și control funcționează pneumatic, iar motoarele, întrerupătoarele și întreaga instalație electrică este protejată împotriva exploziilor. Ca măsură suplimentară de protecție în noua instalație, întrerupătoarele care acționează electromotoarele sînt montate într-o clădire separată amplasată la 80 m de hala de polimerizare, legătura făcîndu-se cu cabluri subterane. Toate utilajele au fost legate la pămînt, pentru a preveni acumularea de electricitate statică.

Reactoarele de polimerizare în care clorura de vinil este polimerizată în suspensie apoasă, în prezența unui catalizator de tip peroxidic, nu sînt prevăzute cu vizoare.

Pentru evacuarea monomerului din reactoare, în cazul în care presiunea crește peste limita admisă, acesta este evacuat prin conducte prevăzute cu membrane de siguranță, care se sparg la creșterea presiunii. Aceste conducte se ridică deasupra coamei acoperișului cu circa 12 m.

Pentru cazul în care în instalație apare o neetanșeitate cu scăpare de monomer, s-au preconizat următoarele măsuri: dacă scăpările de gaze sînt mici, operatorul, printr-o simplă manevră, poate descărca întreaga șarjă într-un rezervor de depozitare subteran în decurs de 4—8 min. Dacă scăpările sînt mai mari, el poate descărca întreaga șarjă în atmosferă, într-un timp foarte scurt, tot printr-o simplă manipulare, trimițînd gazele printr-un mare număr de conducte care se ridică deasupra halei cu 12 m. Prin aceeași manevră, în întreaga instalație se injectează în mod automat abur pentru a se asigura o evaporare completă a monomerului din întreaga instalație. Hala de polimerizare este prevăzută cu două sisteme de ventilație, unul care funcționează constant cu 15 schimburi pe oră și altul cu debit mărit. Admisia aerului se face cu ajutorul unor ventilatoare montate pe acoperișul halei, iar evacuarea cu ajutorul a 14 suflante montate la nivelul pardoselii, de jur-împrejurul clădirii, întrucît monomerul este mai greu decît aerul.

În clădire sînt prevăzute 10 analizoare continue de monomer, în punctele în care ar exista posibilitatea unei scăpări. Dacă concentrația de monomer atinge în vreunul dintre puncte 1% volume, adică 25% din limita inferioară de explozie, în mod automat intră în funcțiune cea de-a doua instalație de ventilație, cu un debit de 30 schimburi pe oră. Dacă concentrația în monomer într-unul din punctele din hală atinge 2% volum, adică 50% din limita inferioară de explozie, un sistem sprinkler automat intră în funcțiune, inundînd întreaga clădire cu stropi fini de apă. Acest sistem poate fi acționat și manual, sau cu ajutorul unor puncte de control al temperaturii.

Se consideră că la vechea instalație pagubele materiale au fost foarte mari, datorită unei proaste amplasări a instalațiilor. În urma exploziei, s-a constatat că în jurul locului în care aceasta s-a declanșat, pe o rază de 80 m, toate instalațiile au fost distruse, în timp ce în afara acestei distanțe efectele au fost foarte reduse. Ca urmare, noua hală de polimerizare a fost amplasată la o distanță de minimum 80 m de orice altă clădire. Rezervoarele pentru depozitarea monomerului au fost amplasate la 160 m de orice altă instalație. Conductele prin care circulă monomerul sînt prevăzute la fiecare 30 m cu cîte un ventil, pentru a permite izolarea tronsoanelor scurte, în cazul apariției vreunei scăpări de monomer.

Întrucît în vechea instalație ventilele sprinkler au fost montate în preajma reactoarelor, și din cauza exploziei acestea au fost distruse, pierzîndu-se astfel presiunea apei în duzele de injectare, în noua instalație dispozitivele și conductele sprinkler au fost montate la 30 m de clădire, în spatele unor baricade de beton în formă de V, în clădire intrînd numai duzele de pulverizare.

În ceea ce privește construcția noii hale, aceasta este confecționată din panouri care cad în afară la cea mai mică creștere a presiunii în hală. Întrucît, în timpul incendiului s-a dovedit că fermele din oțel nu rezistă la greutatea reactoarelor, în noua construcție cadrele clădirii sînt din beton armat. Acoperișul și planșeul de la al doilea nivel sînt din oțel. Clădirea este împărțită transversal în două printr-un zid de beton armat antifoc. Polimerul obținut sub formă de pulbere, nefiind considerat exploziv, în noua instalație este uscat și ambalat prin metode cunoscute, într-o clădire amplasată la 80 m de hala de polimerizare.

SCURTE COMUNICĂRI

Gr. Popa, Gh. Baiulescu şi S. Moldoveanu: **Hexahidroxostibiatul de zirconil, un nou schimbător de ioni anorganic**

În lucrarea de faţă se prezintă un nou schimbător de ioni anorganic de tipul celor rezistenţi la temperatură înaltă şi la acţiunea radiaţiilor radioactive, şi anume hexahidroxostibiatul de zirconil.
În literatura de specialitate sînt daţi ca schimbători de acelaşi tip selenitul de zirconil [1] şi oxidul, molibdatul, fosfatul şi wolframatul de zirconil [2]. Aceşti schimbători, deşi au o capacitate de schimb mică, au o deosebită stabilitate la acţiunea radiaţiilor radioactive şi la acţiunea temperaturii.

Prepararea schimbătorului de ioni

Hexahidroxostibiatul de zirconil se poate obţine sub forma unui precipitat microcristalin prin precipitare cu hexahidroxostibiatul de potasiu a unei soluţii ce conţine ioni de zirconil.
Pentru a obţine o coloană cu schimbător, pe care să se poată lucra cu o viteză de trecere a soluţiei suficient de mare, s-a obţinut schimbătorul impregnat pe un suport de celuloză, procedeu utilizat şi pentru alţi schimbători anorganici [3]. S-a îmbibat celuloza cu o sare de zirconil şi apoi s-a făcut precipitarea substanţei utilizate ca schimbător cu o soluţie concentrată de hexahidroxostibiat de potasiu. Masa obţinută, care conţine 10% substanţă activă, a fost uscată după spălare şi apoi îmbibată din nou cu apă şi trecută în coloană.

Studierea capacităţii de schimb

S-a constatat că hexahidroxostibiatul de zirconil se comportă ca un schimbător de ioni faţă de ionii metalelor alcaline. Comportarea sa faţă de alţi ioni nu s-a studiat. S-a determinat capacitatea de schimb a acestui schimbător faţă de cesiu şi rubidiu, prin metoda dinamică. Analizele eluatelor au fost făcute spectral. S-a găsit că schimbătorul are o capacitate de 0,3 mval/g pentru cesiu şi 0,36 mval/g pentru rubidiu. *p*H-ul soluţiilor de rubidiu şi cesiu, care au fost trecute prin coloană, a fost egal cu 5, concentraţia soluţiilor 0,02 *n*, viteza de trecere a soluţiilor prin coloană a fost de 1 ml/min, iar dimensiunile coloanei au fost $h = 4$ cm şi $r = 2$ cm.

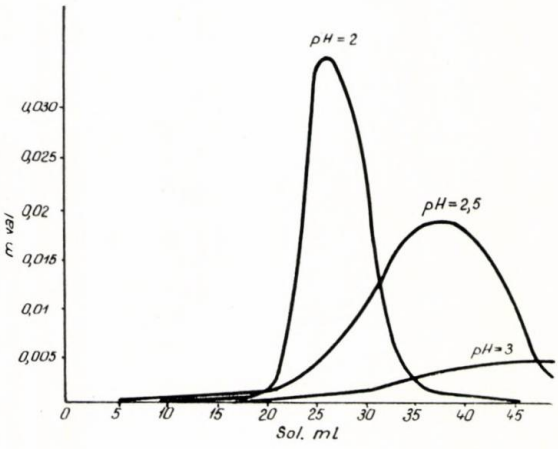


Fig. 1. Eluarea Rb cu soluţie HCl.

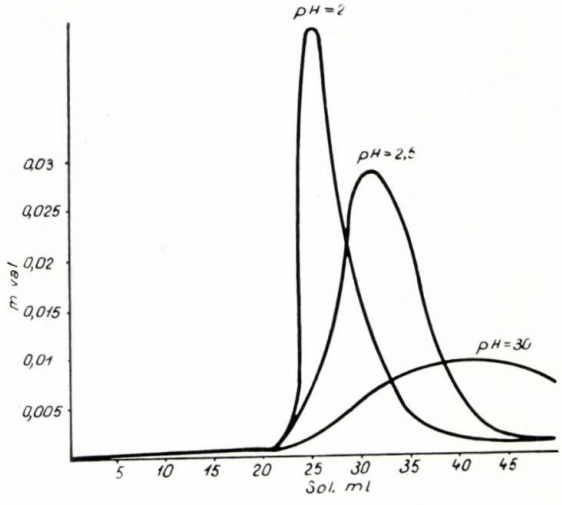


Fig. 2. Eluarea Cs cu soluţie HCl.

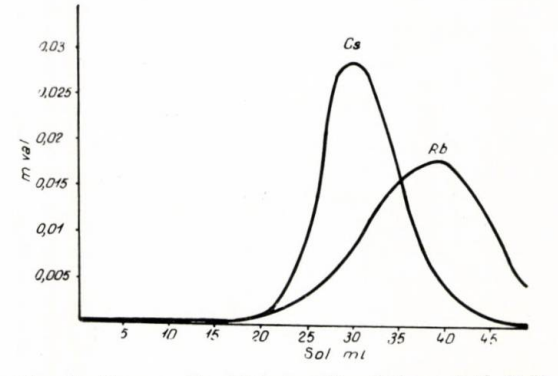


Fig. 3. Eluarea Cs şi Rb la $p\mathrm{H} = 2{,}5$ cu soluţie HCl.

Eluarea rubidiului şi cesiului de pe coloană

Pentru studiul absorbţiei şi eluării rubidiului şi cesiului pe schimbător s-a efectuat iniţial absorbţia a cîte 1 mval de cesiu şi separat pe altă coloană — de rubidiu şi apoi s-a efectuat eluarea cu soluţii de HCl la diverse *p*H-uri (fig. 1). Apoi s-au trecut 1 mval rubidiu şi 1 mval cesiu pe aceeaşi coloană şi amestecul a fost eluat cu o soluţie de HCl la un *p*H egal cu 3 (fig. 2).
Analizele eluatelor au fost făcute tot pe cale spectrală (fig. 3).

1. Da Costa, E. şi Jeromino, M. J. N. În: J. Cromatog. 5, 1961, p. 546.
2. Macek, W. J., Kussy, M. E. şi Rein, J. E. În: Anal. Chem., 35, 1963, p. 2 086.
3. Caron, H. L. şi Sugihara, T. T. În: Anal. Chem. 34, 1962, p. 1 082.

O. Maior: **Chimia fenoxatiinei. Formilarea 2-metilfenoxatiinei**

Datorită prezenței celor doi heteroatomi — sulful și oxigenul — în molecula fenoxatiinei, efectele de orientare sînt mult mai complicate în comparație cu nucleul benzenic și mulți alți derivați aromatici sau heterociclici, fapt pentru care materialul experimental acumulat de-a lungul timpului nu este suficient ca să se poată formula o teorie a substituției în acest nucleu, care să permită în mod satisfăcător să se prevadă posibilitatea sau, dimpotrivă, imposibilitatea unei reacții date, precum și poziția din nucleu unde va intra noul substituent.

Controversele existente în prezent în literatura de specialitate în legătură cu substituția și orientarea în nucleul fenoxatiinei impun continuarea studiilor în această direcție.

În prezenta lucrare se vor descrie rezultatele obținute în legătură cu formilarea 2-metilfenoxatiinei.

Prin tratarea 2-metilfenoxatiinei cu diclormetilbutileter și tetraclorură de staniu în mediu de sulfură de carbon, reacția decurge normal și se obține 2-metil-3-formilfenoxatiina (I), cu un randament între 35 și 45%. Aldehida a fost caracterizată prin trecere în oxima (II), iar prin condensare cu nitrometan în compusul (III).

Pentru dovedirea poziției în care a intrat gruparea aldehidică, s-a aplicat modificarea lui Hunag-Minlon a metodei de reducere Kishner-Wolff [1], cînd s-a obținut 2,3-dimetilfenoxatiina (IV), cu un randament de 80—92%. Oxidarea acestei substanțe a condus la 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxidul (V).

Se menționează că atît 2,3-dimetilfenoxatiina (p.t. 123°C) cît și 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxidul (p.t. 152—153°C) nu au dat depresiune a punctului mixt de topire (iar spectrele IR sînt superpozabile) cu aceleași substanțe obținute de noi, în legătură cu altă lucrare [2], prin ciclizarea 3,4-dimetildifenileterului (schema 1).

Prin formilarea 2-metilfenoxatiinei se obține 2-metil-3-formilfenoxatiina, și nu 2-metil-8-formilfenoxatiina; aceasta se poate explica prin faptul că efectul +T al heteroatomului de sulf din molecula 2-metilfenoxatiinei se suprapune cu efectul +I al metilului, și astfel poziția 3 va fi mai puternic negativată, deci va fi mai reacționabilă decît poziția 8 (unde operează efectul +T al oxigenului).

E. Lescot și colaboratorii [1] descriu acetilarea 2-etilfenoxatiinei și presupun că gruparea acetil a intrat în poziția 8 (însă nu fac dovada de structură). Pe baza datelor obținute în această lucrare este posibil ca autorii menționați să fi obținut 2-etil-3-acetilfenoxatiina.

Partea experimentală

Sinteza 2-metil-3-formilfenoxatiinei (I). Într-un balon cu trei gîturi de 250 ml, prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent cu tub de clorură de calciu, se dizolvă 30 g 2-metilfenoxatiină [3] în 100 ml sulfură de carbon. Se adaugă apoi 30 ml tetraclorură de staniu și apoi, sub agitare, în aproximativ 5—10 min se picură 30 ml diclormetilbutileter [4]. Amestecul de reacție devine violaceu și se degajă abundent acid clorhidric. După trei ore complexul format se descompune cu apă. Soluția aldehidei în sulfura de carbon se spală cu bicarbonat de sodiu, apoi cu apă. După uscare și îndepărtarea dizolvantului, reziduul uleios este reluat cu benzină de extracție la cald, se tratează cu cărbune animal și se filtrează. După evaporarea parțială a benzinei se obține aldehida brută (p.t.93—95°C). După două recristalizări din benzen se obține 2-metil-3-formilfenoxatiina pură, sub formă de cristale galben-citrin (p.t. 105—106°C). Cu acid sulfuric concentrat la rece se obține o colorație roșie-violacee. Purificarea aldehidei se poate face și prin distilare în vid.

Analiza pentru $C_{14}H_{10}O_2S$ (M = 242,23)

	C, %	H, %	S, %
calculat	69,40	4,16	13,23
găsit	69,80	4,04	12,87

Sinteza 2-metil-3-fenoxatiinil-aldoximei (II). Din 2 g aldehidă (I), 8 ml etanol anhidru, 12 ml piridină anhidră și 2 g clorhidrat de hidroxilamină, după o refluxare de 3 ore și prelucrare obișnuită, se obțin 1,8 g oximă brută. După recristalizare din etanol se obțin ace incolore (p.t. 174—175°C).

Analiza pentru $C_{14}H_{11}O_2NS$ (M = 257,31)

	N, %
calculat	5,44
găsit	5,40

Sinteza 2-metil-3-(ω-nitrovinil)fenoxatiinei (III). Se încălzește pe baia de apă timp de 5 ore un amestec format din 1 g 2-metil-3-formilfenoxatiină, 3 ml nitrometan și 0,2 g acetat de amoniu. La răcire se obține o masă de cristale. Se spală cu apă și se recristalizează din benzen. Se obțin cristale oranj (p.t. 142°C). Randamentul este de 85%.

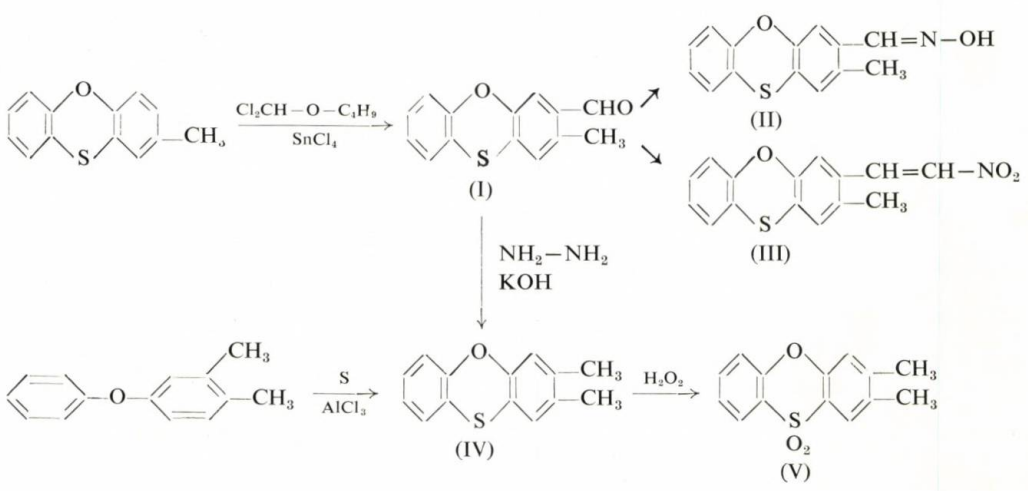
Analiza pentru $C_{15}H_{11}O_3NS$ (M = 285,32)

	C, %	H, %	N, %
calculat	63,14	3,88	4,90
găsit	63,30	3,98	5,12

Obținerea 2,3-dimetilfenoxatiinei (IV). 2 g aldehidă (I) se dizolvă la încălzire în 15 ml dietilenglicol. Se adaugă 0,75 ml hidrat de hidrazină 98% și 0,8 g hidroxid de potasiu. Se agită. Apare un precipitat galben de hidrazonă. Se încălzește pe sită încet în așa fel încît degajarea de azot să fie terminată în 30—40 min. Se obține o soluție clară și incoloră. Amestecul de reacție se toarnă în apă. Se filtrează cristalele incolore de 2,3-dimetilfenoxatiină, care, după două recristalizări din etanol, prezintă un punct de topire de 122—123°C, fără depresiune a punctului mixt de topire, cu același compus obținut prin reacția Ferrario din 3,4-dimetildifenileter. Cu acid sulfuric concentrat se obține o colorație albastră.

Analiza pentru $C_{14}H_{12}OS$ (M = 228,31

	C, %	H, %	S, %
calculat	73,65	5,29	14,04
găsit	73,76	5,10	13,73



Schema 1

Obținerea 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxidului (V). Oxidarea 2,3-dimetilfenoxatiinei obținute mai sus cu apă oxigenată în acid acetic glacial în condițiile descrise anterior [2] duce la 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxid. Se obțin ace strălucitoare cu p.t. 153°C. Cu acid sulfuric concentrat nu dă coloratie.

1. Lescot, E., Buu-Hoi, Ng. Ph. și Xuong, N. D. În: J. Chem. Soc., 1956, p. 2 408.
2. Maior, O. și Gheorghe, N. În: Analele Univ. Buc. 1966 (sub tipar).
3. Suter, C. M. și Green, F. O. În: J. Am. Chem. Soc., 59, 1937, p. 2 578.
4. Rieche, A., Gross, H. și Höft, E. În: Ber. 93, 1960, p. 88.

Universitatea București. Catedra de chimie organică

Lucrarea a intrat în redacție la 8.XI.1965

I. Orosz și A. Zudor: **Conținutul de galiu în bauxită și în soluția de aluminat concentrată de la Uzina de alumină-Oradea**

Una dintre căile pentru valorificarea complexă a bauxitei este extragerea economică a galiului. În anul 1955, Bretequе a extras pentru prima dată galiul din soluția de aluminat, prin depunere electrolitică pe catod de mercur. Principala sursă de galiu se consideră și în prezent soluția de aluminat obținută în procesul Bayer de fabricare a aluminei [1].
Pentru elaborarea unei metode adecvate pentru extragerea galiului din soluțiile de aluminat obținute în uzina noastră, autorii prezentei lucrări au determinat conținutul de galiu în bauxită și în soluția de aluminat concentrată. Ca metodă de analiză s-a folosit extragerea galiului cu eter, sub formă de clorură, și dozarea lui colorimetrică cu rodamină B. Metoda este sensibilă, destul de precisă și reproductibilă [2].

Partea experimentală

Determinarea conținutului de galiu s-a efectuat din cinci probe de bauxită din loturi diferite și din cinci probe de soluție de aluminat concentrată, colectate în perioade succesive de funcționare a uzinei. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 1 și 2, iar compoziția chimică a soluțiilor de aluminat concentrate se dă în tabela 3.

Discuția rezultatelor

Bauxitele noastre au un conținut de galiu mai mare decît alte bauxite valorificate în scopul extragerii metalului (bauxitele din R.P.U. au conținuturi de galiu cuprinse între 0,0025 și 0,004%) [3].
O dată cu lesierea bauxitei majoritatea galiului trece în soluția de aluminat sub formă de galat de sodiu. La concentrarea soluției-mame, conținutul de galiu crește pînă la valoarea de 0,200 g/l, concentrație de echilibru menționată în literatura de

Tabela 1

CONȚINUTUL DE GALIU ÎN BAUXITELE ANALIZATE

Nr. crt.	Conținutul de Ga, %	Media rezultatelor, %
1	0,0066	0,0069
2	0,0080	
3	0,0064	
4	0,0072	
5	0,0066	

Tabela 2

CONȚINUTUL DE GALIU ÎN SOLUȚIILE DE ALUMINAT CONCENTRATE

Nr. crt.	Data luării probei	Conținutul de Ga, g/l
1	16.06.1965	0,08
2	30.06.1965	0,10
3	18.07.1965	0,10
4	10.08.1965	0,12
5	20.08.1965	0,14

Tabela 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SOLUȚIILOR DE ALUMINAT CONCENTRATE

Nr. crt.	Componenții, g/l			
	Na_2O_{total}	Al_2O_3	Ga_2O_3	Modulul de Ga, α_{Ga}
1	297,6	163,2	0,1075	1 483
2	238,7	105,4	0,1344	784
3	282,1	122,4	0,1344	913
4	291,4	125,8	0,1613	780
5	269,7	141,1	0,1882	750

specialitate. Conținutul de galiu în soluția de aluminat concentrată — după cum reiese din tabela 2 — a crescut, începînd de la probele tehnologice, dar nu a atins încă valoarea de echilibru. Modulul de galiu, α_{Ga}, exprimat ca raportul dintre cantitatea de g/l oxid de aluminiu și g/l oxid de galiu din soluția de aluminat, este cuprins între 600 și 1 200, valori găsite în literatura de specialitate [3]. Pentru comparație s-a calculat modulul de galiu și pentru cele cinci soluții de aluminat analizate; valorile obținute sînt cuprinse în tabela 3. Valoarea modulului de galiu arată că soluția de aluminat concentrată este potrivită pentru extragerea galiului. Valorificarea complexă a bauxitei, prin extragerea galiului, ar duce la micșorarea impurităților din alumina calcinată și la realizarea unui produs foarte valoros pentru economia națională.

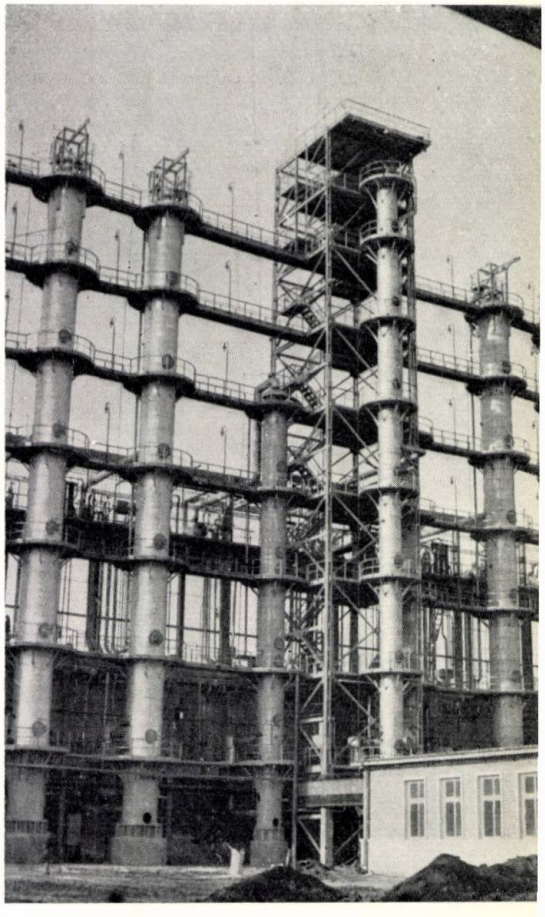
1. Bielfeldt, K. și Laspeyres, M. În: Erzmetall, 12, nr. 4, apr. 1959, p. 173.
2. ***Culegere de instr. priv. contr. prod. în proc. de fabr. aluminei, IPRAN, trad. din l. rusă.
3. Papp, E., Hejja, A. și Öveges, J. În: Acta Technica Hung. 14, 1956, p. 55.

Uzina de alumină-Oradea

G. Ciubucă: **Vane din cauciuc pentru conductele prin care circulă nisip**

În industria geamurilor, circa 70% din materia primă o constituie nisipul cuarțos obținut după trecerea prin instalațiile de preparare mecanică și de înnobilare chimică. La conductele prin care trece nisipul spălat sînt folosite vane din fontă sau din oțel care se corodează foarte repede din cauza hidromasei abrazive care circulă prin ele.
S-au experimentat pe o aceeași conductă o vană din fontă și o vană din cauciuc de aceleași dimensiuni, cu 100 mm diametru, prin care a circulat nisip cu apă (1 : 5) la o presiune de 2 atm. După 60 de ore de funcționare, vana din fontă nu mai închide circuitul, iar după 400 de ore este uzată complet și duce la întreruperea procesului de producție. Vana de cauciuc, însă, funcționînd în aceleași condiții, rezistă peste 3 200 de ore.
Aceste vane au fost montate și puse în funcțiune la Întreprinderea de prelucrare a materialelor nemetalifere din Vălenii de Munte. Ele pot fi utilizate cu succes în industria chimică și petrolieră, pentru închiderea conductelor prin care circulă substanțe corosive.

Inovație aprobată de Ministerul Industriei Construcțiilor cu nr. 1293/1965.



Un aspect de la instalația de fabricare a izopropilbenzenului de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

D. Ceauşescu: **Determinarea în aceeaşi probă a calciului, magneziului şi sulfatului din gips**

Uzual, în cazul gipsului, calciul se determină ca oxalat pe cale manganometrică [1], magneziul se determină ca fosfat de amoniu şi magneziu prin adaos de acid în exces şi titrare cu o bază [1], iar anionul sulfuric se determină gravimetric [1,2].

În prezenta lucrare se descrie o metodă rapidă de determinare în aceeaşi probă a calciului, magneziului şi sulfatului.

Toţi componenţii menţionaţi se determină complexometric: calciul, după metoda curentă, faţă de murexid [3], magneziul şi manganul, după metoda curentă, faţă de negru eriocrom T[4], în aceeaşi probă, în continuare, după distrugerea însă a murexidului prin acidulare şi încălzire [5,6], iar sulfaţii prin precipitare cu clorură de bariu în exces, în mediu circa 50% alcoolic, după care excesul de clorură de bariu se titrează cu complexon III, în prezenţă de ftaleincomplexon [7], determinare care se face de asemenea în continuare în aceeaşi probă. (Culoarea albastră a negrului eriocrom T, deranjînd titrarea faţă de ftaleincomplexon, este trecută în verde-gălbui, prin adăugarea unei cantităţi suficiente de metil-oranj, ftaleincomplexonul adăugîndu-se în cantitate suficientă ca să se realizeze un roz-violet destul de intens.)

Încercările făcute pentru determinarea sulfaţiilor după precipitarea cu clorură de bariu în exces, faţă de negru eriocrom T, atît în prezenţa sulfatului de bariu [8], cît şi după o prealabilă filtrare [9], nu au dat un viraj suficient de net. Acest neajuns a fost evitat prin folosirea ca indicator a ftaleincomplexonului. După cum au dovedit încercările făcute, eliminarea influenţei negrului de eriocrom T, prezent de la determinarea magneziului, se realizează foarte bine cu metiloranj.

Faţă de indicaţiile din literatură, care prevăd utilizarea unei cantităţi relativ mici de indicator, s-a constatat că utilizarea unei cantităţi mai mari de indicator favorizează virajul, făcîndu-l mai pronunţat *.

Ca mascant pentru fier, aluminiu şi mangan se foloseşte trietanolamina, iar ca reductor, clorhidratul de hidroxilamină [10,11].

Solubilizarea gipsului se face după metoda uzuală, cu acid clorhidric, la cald[2]. Pentru aducerea la sec şi insolubilizarea silicei ne-am oprit asupra utilizării unei lămpi de raze infraroşii, care usucă rapid şi exclude, după cum se ştie, stropirea.

* S-a utilizat ftaleincomplexon de fabricaţie CHINOIN-Budapesta.

Date experimentale

Rezultatele încercărilor făcute sînt trecute în tabela 1. S-a lucrat pe probe de ipsos din comerţ. Verificarea s-a făcut prin metoda adaosului.

Modul de lucru

Într-o capsulă de porţelan, la 0,2 g ipsos sau gips, cîntărite exact, se adaugă 10 ml apă distilată şi 1 ml acid clorhidric concentrat. Totul se încălzeşte atent pe o sită de azbest, amestecînd din cînd în cînd cu o baghetă de sticlă, pînă la fierbere. După 5—10 min de fierbere, în care timp gipsul se solubilizează în întregime, se spală sticla de ceas cu apă şi se evaporă conţinutul capsulei la sec, la o lampă de infraroşu, pentru a insolubiliza silicea. Reziduul se reia cu 1 ml acid clorhidric concentrat, se adaugă 20 ml apă fierbinte, se amestecă cu bagheta şi se filtrează într-un balon cotat de 100 ml, spălînd capsula şi filtrul cu apă fierbinte acidulată cu acid clorhidric, iar după răcire se aduce cu apă la semn.

La 10 ml soluţie de analizat se adaugă cinci picături soluţie apoasă de metiloranj 0,01% şi se tratează cu o soluţie de NaOH 2 *n* pînă la virajul în galben, plus un exces de 0,4 ml. După adăugarea a 0,2 ml soluţie de trietanolamină 25% şi a unui vîrf de spatulă de murexid (în amestec 1 : 100 cu NaCl), se titrează cu o soluţie de complexon III 0,05 *M* pînă la virarea culorii în violet ametist.

Din cantitatea de complexon consumată se poate calcula conţinutul în calciu al probei. Se adaugă 0,7 ml soluţie de acid clorhidric 3*n*, se fierbe astfel circa 0,5–1 min, după care se lasă în repaus circa 2 min, pentru distrugerea murexidului. Apoi, se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu 2 *n* pînă cînd culoarea soluţiei virează în galben (culoarea galben clară constituie dovada că murexidul a fost distrus complet), 0,5 ml soluţie-tampon (54 g NH_4Cl + 350 ml amoniac 25% se completează cu apă distilată la 1 l), cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină şi circa 30—40 mg negru eriocrom T (în amestec 1 : 100 cu NaCl). După introducerea complexonului în exces (pînă la apariţia unei culori albastre sau albastru-verzui) se retitrează, eventual după o reîncălzire la circa 50°C, cu o soluţie de $MgCl_2$ 0,05 *M*, pînă la virarea culorii în violet.

Din cantitatea de complexon de clorură de magneziu întrebuinţată se calculează conţinutul în magneziu şi inclusiv mangan. În prezenţa magneziului în cantitate mai mare, titrarea cu complexon poate fi efectuată şi direct.

Se adaugă în continuare 0,75 ml soluţie de HCl 3 *n*, apoi 3 ml soluţie de $BaCl_2$ 0,05 *M* şi un volum de alcool egal cu volumul de lichid apos. Se agită circa 5 min. Se neutralizează cu soluţia de NaOH 2 *n* pînă la virarea culorii în albastru sau verde. Se adaugă 1,5 ml amoniac concentrat (circa 25%), soluţie de metiloranj 0,01% pînă cînd culoarea trece în verde-gălbui şi ftaleincomplexon (în amestec 1 : 100 cu NaCl) pînă la obţinerea culorii roz-intens. Se titrează cu soluţie de complexon III 0,05 *M* pînă la dispariţia ultimei nuanţe de roz. Se mai adaugă 0,500 ml soluţie de $BaCl_2$ 0,05 *M* * şi se continuă titrarea cu complexon III pînă la stabilirea punctului final.

Prima titrare a servit drept încercare prealabilă de însuşire a virajului la echivalenţă.

Pe baza valorii găsite, în raport cu clorura de bariu introdusă, se calculează conţinutul în sulfaţi.

Tabela 1

Nr. crt.	Luat				Găsit		
	Ca^{2+}, mg (ca $CaCl_2$)	Mg^{2+}, mg (ca $MgCl_2$)	SO_4^{2-}, mg (ca H_2SO_4)	Gips, mg	Ca^{2+}, mg	Mg^{2+}, mg	SO_4^{2-} mg
1	4,6	0,485	9,8	—	4,7	0,45	9,9
2	4,6	0,485	9,8	—	4,6	0,49	10,05
3	—	—	—	20	4,85	0,18	10,3
4	—	—	—	20	4,91	0,22	10,6
5	2,3	—	4,9	20	7,17	0,12	15,20

1. * * * În: STAS 4474, 1959.
2. Davidescu, D. M., Iancu, M., Ivănescu, H., Sluşanschi, Gh. şi Pavlovschi, M. Metode de analize fizice şi chimice folosite în agricultură, Bucureşti, Ed. Acad. R.P.R., 1963, p. 368.
3. Schwarzenbach, G., Biederman, W., Bangarter, F. În: Helv. Chim. Acta, **29**, 1946, p. 811.
4. Schwarzenbach, G. şi Biederman, W. În: Helv. Chim. Acta, **31**, 1948, p. 678; Chimia **2**, 1948, p. 1.
5. Körös, E. În: Magyar Kem. Folyoirat, **59**, 1953, p. 137; C. 1954, p. 1 805.
6. Ceauşescu, D. În: Rev. Chim., **8**, nr. 11, 1957, p. 725.
7. Anderegg, G., Flaschka, H., Sallmann, R. şi Schwarzenbach, G. În: Helv. Chim. Acta, **37**, 1954, p. 113.
8. Wilson, H. N., Pearson, R. M. şi Fitzgerald, D. M. În: J. Appl. Chem., **4**, 1954, p. 488.
9. Belcher, R., Gibbons, D. şi West, T. S. În: Chem. Ind., 1954, p. 80.
10. Pribil, R. În: Collection. Czech. Chem. Commun., **19**, 1954, p. 465.
11. Pribil, R. În: Collection. Czech. Chem. Commun., **19**, 1954, p. 58.

Institutul pedagogic-Timişoara

A. Cacoveanu: **O metodă rapidă pentru determinarea fotometrică a siliciului în oţeluri**

În practica laboratoarelor se foloseşte în prezent pe scară largă pentru determinarea siliciului metoda gravimetrică conform STAS 1471-60. Întrucît această metodă este legată de o serie de operaţii care necesită timp îndelungat (evaporarea soluţiei la uscare, filtrarea precipitatului, calcinarea, tratarea cu acid fluorhidric etc.) s-a căutat înlocuirea ei cu metode care să scurteze timpul de analiză.

În literatura de specialitate sînt indicate metode pentru determinarea fotometrică a siliciului, care permit această determinare în maximum 30 min cu rezultate exacte.

Pentru determinarea fotometrică a siliciului se cunosc în principiu două metode

* Dacă şi la echivalenţă mai rămîne o foarte slabă nuanţă roz, titrarea se conduce pînă la culoarea foarte slab roz, care nu mai slăbeşte prin titrare. Cel mai bine este însă ca în acest caz să se facă titrarea indirectă (se adaugă complexon în mic exces şi se retitrează imediat cu soluţia de $BaCl_2$ 0,05 *M* pînă la virarea culorii în roz).

care se bazează pe formarea heteropoliacidului complex din acid silicic şi acid molibdenic [1], şi anume:

a) Determinarea siliciului sub forma complexului de heteropoliacid $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ care colorează soluţia în galben. Formarea acestui acid poate fi reprezentată prin reacţia:

$$H_4SiO_4 + 12H_2MoO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + 10\ H_2O$$

b) Determinarea siliciului sub formă de complex rezultat prin reducerea heteropoliacidului silicomolibdenic (pct. *a*) cu clorură stanoasă (sau sulfură de sodiu, benzidină, acid ascorbic, sulfat feros etc.) care colorează soluţia în albastru.
Reacţia de reducere se poate reprezenta în modul următor:

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + 2\ SnCl_2 + 4\ HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow H_8\left[Si\begin{matrix}\diagup Mo_2O_5 \\ \diagdown (Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right] + 2\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

Metoda a doua are o aplicabilitate mai mare datorită sensibilităţii crescute a reacţiei de formare a albastrului de molibden. În afară de aceasta, culoarea albastră a soluţiei maschează influenţa culorii date de alte elemente (carbon, fier). În plus, la măsurarea intensităţii coloraţiei precizia de determinare a siliciului sub forma complexului albastru de molibden creşte, deoarece fotoelementele (pe bază de seleniu) cu care sînt prevăzute majoritatea aparatelor fotometrice au o sensibilitate spectrală ridicată faţă de culoarea albastră. Acidul fosforic, deşi formează complecşi de culoare galbenă şi albastră cu acidul molibdenic, nu are o acţiune jenantă în această determinare din cauza rezistenţei scăzute a complecşilor faţă de acizi. Totuşi, la formarea şi reducerea heteropoliacizilor se ivesc dificultăţi datorită condiţiilor de lucru, în special influenţei *p*H-ului soluţiei care are rol hotărîtor la formarea completă a complexului, precum şi la reducerea lui [2]. Astfel se explică întîrzierea introducerii metodei fotometrice de dozare a siliciului din oţeluri, faţă de alte elemente care se dozează fotometric de cîţiva ani în multe laboratoare din ţară (Ni, Cu, Al, Co, Mo, Ti, Cr, V, B etc). În laboratorul nostru au fost experimentate unele dintre metodele fotometrice prevăzute de literatura de specialitate pentru dozarea siliciului, şi anume:
— Metoda de obţinere a siliciului sub forma complexului galben de molibden [3] în prezenţa FNa. Rezultatele obţinute au fost bune, însă complexul nu este suficient de stabil şi prezenţa FNa dăunează cu timpul cuvelor de sticlă.
— Obţinerea siliciului sub formă de complex albastru de molibden [4]. Rezultatele obţinute sînt precise, însă complexul format este stabil numai timp de 5 min, după care extincţia scade. Deci, pentru măsurători în serie procedeul nu este convenabil.
În prezenta lucrare se propune o metodă de determinare fotometrică a siliciului în oţeluri, bazată pe formarea unui complex albastru obţinut prin reducerea poliheteroacidului silicomolibdenic cu sulfat feros amoniacal, în prezenţa acidului oxalic. Metoda [5] a fost experimentată şi adaptată la condiţii optime de lucru în laboratorul nostru. Astfel procedeul devine convenabil şi rapid, permiţînd dozarea siliciului în domeniul 0—1,5% Si în timp de 25 min cu o precizie de 0,002—0,004%. Poate fi adaptat şi pentru domeniul pînă la 4% Si, cu excepţia oţelurilor înalt aliate. Reactivii folosiţi au fost:

1) Amestecul de dizolvare: se adaugă sub amestecare 36 ml H_2SO_4 concentrat şi 90 ml HNO_3 ($d = 1{,}2$) la circa 500 ml apă distilată. După răcire, se diluează la 1 l. Se păstrează în flacon de polietilenă.

2) Soluţie $KMnO_4$ 2,5%. Se păstrează în flacon de polietilenă.

3) Apă oxigenată: 20 ml H_2O_2 30% se diluează cu apă distilată la 100 ml. Se păstrează în flacon de polietilenă.

4) Soluţie de molibdat de amoniu 2,5%: se dizolvă 25 g molibdat de amoniu în circa 800 ml apă caldă la 40—45°C. Se filtrează, se diluează la 1 l. Se păstrează în flacon de polietilenă.

5) Acid oxalic soluţie apoasă 5%. Se păstrează în flacon de polietilenă.

6) Soluţie sulfat feros amoniacal 6%: se dizolvă 6 g sare în 80 ml conţinînd 0,3 ml H_2SO_4 concentrat. Se încălzeşte, se diluează la 100 ml şi se filtrează. Se prepară zilnic proaspăt.

Tabela 1

REZULTATE ANALITICE COMPARATIVE OBŢINUTE DUPĂ PROCEDEUL CLASIC GRAVIMETRIC ŞI DUPĂ PROCEDEUL NOU COLORIMETRIC PENTRU DIFERITE OŢELURI

Felul materialului	Si, %		Diferenţa
	procedeul gravimetric	procedeul colorimetric	
Oţel carbon max. 0,07% Si	0,05	0,05	0
	0,03	0,03	0
	0,03	0,02	−0,01
Oţel carbon 0,17 — 0,60% Si	0,52	0,53	+0,01
	0,56	0,57	+0,01
	0,60	0,58	−0,02
	0,35	0,37	+0,02
	0,48	0,49	+0,01
	0,28	0,28	0
Oţel manganos 0,5 — 1% Si	0,52	0,53	+0,01
	0,70	0,71	+0,01
	0,82	0,84	+0,02
	0,67	0,69	+0,02
	0,63	0,63	0
	1,05	1,08	+0,03
Oţel pentru arcuri 1,20 — 1,40% Si	1,24	1,22	−0,02
	1,39	1,36	−0,03
	1,19	1,20	+0,01

Modul de lucru

O probă de 0,25 g oţel se dizolvă într-un balon cotat de 250 ml cu 50 ml amestec de dizolvare. Se încălzeşte moderat pentru a se evita pierderea de volum, care ar cauza rezultate prea joase. După dizolvare se adaugă 20 ml soluţie $KMnO_4$, se fierbe 2 min şi se îndepărtează de pe foc. Se adaugă apă oxigenată în picături pînă la dispariţia culorii permanganatului şi obţinerea unei soluţii clare. Se fierbe 1 min. şi se completează cu apă pînă la semn Din balonul de 250 ml se pipetează cîte 20 ml în două baloane de 100 ml. Unul dintre baloane se tratează ca probă, celălalt ca soluţie de referinţă.

În soluţia de probă se adaugă în ordinea următoare agitînd după fiecare adăugare:
— 10 ml soluţie molibdat de amoniu după care se aşteaptă 5 min;
— 10 ml acid oxalic;
— 5 ml soluţie sulfat feros amoniacal.
Se diluează cu apă distilată la semn şi se agită.
În proba de referinţă se adaugă aceiaşi reactivi cu excepţia molibdatului de amoniu (la o serie de oţeluri cu compoziţia chimică apropiată se execută o singură probă de referinţă).
Se măsoară densitatea optică a soluţiei probă faţă de cea de referinţă la un fotocolorimetru diferenţial FEK-M, filtru roşu sau de preferat la un spectrofotometru, cuva de 1 cm, filtru cu lungimea de undă 570 μm.
Se determină % Si cu ajutorul unei curbe de calibrare care se execută în mod analog pe cel puţin şase oţeluri etalon cu conţinuturi de siliciu în domeniul menţionat.

Concluzii

Metoda expusă prezintă avantajul dozării rapide a siliciului cu rezultate foarte exacte. Timpul de determinare pentru o analiză este 25 min. Datorită stabilităţii complexului se pot analiza serii de 20—25 probe în care caz timpul pentru o analiză revine la 10 min. Metoda nu necesită aparatură de cuarţ şi nici alte precauţii cu privire la depăşiri de temperaturi în timpul dizolvării şi al tratării ulterioare.

1. Dâmov, A. M. Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor, trad. din l. rusă, Bucureşti, Ed. tehnică, 1952, p. 321—322.
2. * * * În: Chim. Analyt. **44**, nr. 5 şi 6, maiunie 1962, p. 195—200, 243—254.
3. * * * În: Arbeitsvorschriften für das Pulfrich-Photometer, Sammlung III, 1958, p. 85—86.
4. * * * În: Inst. Hierro y Acero, **14**, nr. 74, 1961, p. 392—396.
5. * * * În: Unicam Instruments Ltd., Metode spectrofotometrice.

Laboratorul central. Uzinele «Tractorul» Braşov

V. Ştefan, D. Berşadschi şi S. Petroianu: **Analiza gaz-cromatografică a amestecului oxid de mesitil — alcool etilic**

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat cromatografia amestecului oxid de mesitil — diacetonalcool — metilizobutilcetonă în legătură cu obţinerea lor din acetonă, utilizîndu-se o coloană cu ulei de transformator-glicerină pe Celit. În lucrarea de faţă s-a studiat posibilitatea separării amestecului de oxid de mesitil—alcool etilic, ambii foarte buni dizolvanţi cu largi utilizări. Ei intervin, de asemenea, la sinteza penicilaminei intermediar la fabricarea

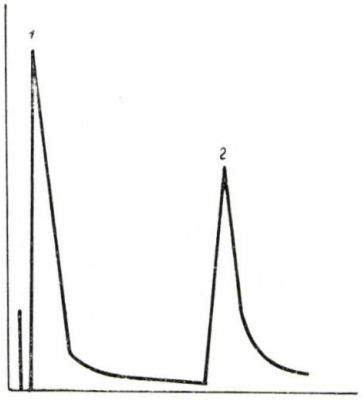


Fig. 1: *1* — alcool etilic; *2* — oxid de mesitil.

unor peniciline, de exemplu a penicilinei G[2]. Separarea a fost efectuată pe o coloană avînd faza staţionară compusă din dioctilftalat — acid fosforic 4/1 în proporţie de 25% faţă de Celit-545, utilizat ca suport. S-a lucrat la o viteză a fazei mobile (hidrogen) de 0,16 cm³/s şi la temperatura de 82°C. Înregistrarea cromatogramei s-a efectuat la un milivoltmetru electronic cu viteza de 200 mm/h. Cromatograma obţinută este reprezentată în figura 1. Se observă că separarea este eficace.

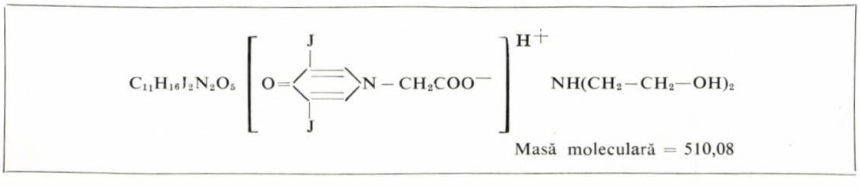
1. * * * În: Rev. Chim., **15**, nr. 2, febr. 1964, p. 111.
2. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză, 1951, Bucureşti, Ed. tehnică, p. 582.

D. Popescu şi M. Vaeni: **Dozarea produsului de contrast Ioduron**

Produsul Ioduron, mediu de contrast cu o largă întrebuinţare, este cunoscut şi sub denumirile: Diodon (Cehoslovacia, Anglia), Iodopiracet (S.U.A.), Diotrast (Franţa), Per-Abrodyl (Germania) şi Umbrady[1,2,3,4,5].

Din punct de vedere chimic este 3,5-diiodo-4-pyridon-*N*-acetat de dietanolamină, în soluţie apoasă de concentraţii variind de la 25 la 80%, în funcţie de destinaţie[1,2,3,4,5].

Are formula:



Masă moleculară = 510,08

Tabela 1

PRODUSUL DE CONTRAST IODURON
FIOLE a 20 ml
CONŢINUT ÎN IOD = 2,98 g/FIOLĂ

Nr. crt.	Cantitatea de iod găsită în fiolă, g	Eroarea faţă de medie	Eroarea, %
1	2,902	−0,0544	−1,87
2	2,978	+0,0216	+0,75
3	2,984	+0,0276	+0,92
4	2,920	−0,0364	−1,24
5	2,950	−0,0064	−0,21
6	2,980	+0,0236	+0,79
7	2,938	−0,0184	−0,62
8	2,960	+0,0036	+0,12
9	2,972	+0,0156	+0,52
10	2,980	+0,0236	+0,79

M = 2,9564 g iod/fiolă

Literatura de specialitate consultată prevede metode de determinare cantitativă bazate pe mineralizarea halogenului cu permanganat de potasiu, mineralizarea iodului prin combustie în oxigen [2], metode gravimetrice[1,3] şi determinări acidimetrice [7].

Ne-am propus să elaborăm o metodă de determinare cantitativă mai rapidă şi cu rezultate reproductibile. Experimentările efectuate s-au bazat pe procedeul general J. A. Gauthier, de mineralizare a iodului din combinaţii organice [8].

Principiul metodei propuse constă în mineralizarea iodului legat organic prin acţiunea hidrogenului în stare născîndă, în mediu alcalin, şi dozarea halogenului prin metoda Volhard.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: soluţie 1 *n* de hidroxid de sodiu: zinc pulbere (lipsit de cloruri); soluţie 1 *n* de acid sulfuric; soluţie 10% de acid sulfuric; hîrtie indicator roşu de Congo; soluţie 0,1 *n* de nitrat de argint; soluţie 0,1 *n* de sulfocianură de amoniu; soluţie de alaun feriamoniacal (indicator).

Modul de lucru

Se măsoară exact 1 ml soluţie Ioduron, într-un flacon de 250 ml cu şlif normal, se adaugă 25 ml soluţie de hidroxid de sodiu şi 1 g pulbere de zinc, se agită şi se adaptează un refrigerent cu reflux.

Se fierbe pe sită la flacără mică 30 min. După răcire se spală refrigerentul şi gîtul flaconului cu 10 ml apă, şi apoi se mai adaugă 40 ml apă.

Amestecul se neutralizează cu circa 25 ml acid sulfuric 1 *n*, în prezenţa hîrtiei indicator roşu de Congo. Se agită şi se filtrează cantitativ. Filtratul se acidulează cu 10 ml acid sulfuric 10% şi se precipită iodul cu un exces de soluţie de nitrat de argint (25 ml). Se agită puternic şi se lasă în repaus 2 min, pentru conglomerarea precipitatului, după care se titrează excesul de nitrat de argint cu sulfocianură de amoniu pînă la coloraţia roz (indicator alaunul feriamoniacal).

1 ml soluţie 0,1 *n* de nitrat de argint este echivalent cu 0,01269 g iod.

După cum reiese din tabela 1 rezultatele obţinute sînt reproductibile. Erorile nu depăşesc ± 2%. Ne-am propus să stabilim o metodă volumetrică de dozare pentru produsul Ioduron, care să nu comporte operaţii laborioase şi să nu necesite un utilaj special. Prin mineralizarea cu hidrogen în stare născîndă au fost eliminate o serie de operaţii laborioase, cum sînt cele de la mineralizarea cu permanganat de potasiu, precum şi necesitatea unui utilaj special mai greu accesibil, cum este bomba Parr cu peroxid.

Metoda este expeditivă, exactă şi cu rezultate reproductibile.

1. * * * U. S. Pharm., XV, 1955.
2. * * * Brit. Pharm. 1963.
3. * * * Pharm. Dan. IX Add, 1948.
4. Kern, W. Hager Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Berlin **II**, 1958, p. 1 275.
5. Index Merck, 1961.
6. Helvig, B., 1961, p. 1 069.
7. Weis-Fogh, O. În: Apt. Ztg., **92**, 1954, p. 828.
8. Caron, H. şi Raquet, D. Analyse chimique quantitative à l'aide des liqueurs titrées, 1947.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

E. Gavrilă, M. Braun şi E. Sorescu: **Contribuţii la dozarea anestezinei**

Anestezina sau benzocaina sau *p*-aminobenzoatul de etil este o pulbere albă cristalină, fără miros, cu gust slab amar, producînd pe limbă o anestezie trecătoare.

Este puţin solubilă în apă, solubilă în alcool, eter, cloroform, uşor solubilă în benzen, solubilă în ulei de parafină, acizi diluaţi, uleiuri grase şi puţin solubilă în glicerină.

Pentru determinarea cantitativă literatura de specialitate citează ca metode de dozare: saponificarea cu hidroxid de potasiu alcoolic 0,5 *n* şi retitrarea hidroxidului de potasiu cu acid clorhidric 0,5 *n*, folosind ca indicator fenolftaleină [1]; titrarea nitritometrică folosind bromura de potasiu drept catalizator şi ca indicator tropeolin *OO*[2,3]; titrarea bromatometrică folosind ca indicator roşu de metil sau distrugerea excesului de brom prin iodură de potasiu şi titrarea iodului pus în libertate cu tiosulfat de sodiu [4]; dozarea colorimetrică, prin diazotare cu o soluţie de β-naftol [5] sau precipitarea produsului format prin diazotare cu ajutorul acidului clorhidric, filtrarea printr-un creuzet filtrant, calcinarea lui şi cîntărirea [6].

Principiul metodei

Despre titrările funcţiilor aminice prin dizolvare în acid acetic şi titrarea cu acid percloric, folosind ca indicator cristal violet, în literatura de specialitate sînt citate o serie de lucrări. Deoarece anestezina conţine o funcţie aminică în poziţia 4

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită la dozare, g	Cantitatea, %	Eroarea față de M
1	0.2113	0,2108	99,73	−0,14
2	0,1212	0,1210	99,81	−0,06
3	0,1471	0,1464	99,55	−0,32
4	0,1083	0,1082	99,94	+0,07
5	0,1094	0,1095	100,10	+0,23
6	0,1124	0,1125	100,10	+0,23
		Media	99,87	

a nucleului benzenic, s-a aplicat tehnica de dozare descrisă anterior.
Reactivii utilizați au fost: acid acetic concentrat (R); acid percloric în dioxan 0,10 *n* și cristal violet în acid acetic 0,10%.

Modul de lucru

Se ia o cantitate de 0,10—0,15 g substanță într-un vas de titrare de 100 ml, se dizolvă 15—20 ml acid acetic concentrat, se adaugă 1—2 picături indicator cristal violet 0,10% în acid acetic și se titrează cu acid percloric în dioxan 0,10 *n* de la viraj violet la verde.
1 ml acid percloric în dioxan 0,10 *n* corespunde la 0,016519 anestezină.
În tabela 1 se prezintă rezultatele obținute; ele sînt cuprinse în limitele admise.

1. Perelman, I. M. și Brodschi, A. Analiza formelor medicamentoase, București, Editura de stat pentru literatură științifică, 1952.
2. Vasiliev, R. și colaboratorii. Lucrările prezentate la Conferința națională de farmacie, București, 1958.
3. * * * Farmacopeea română, Ediția a VIII-a, București, 1965.
4. Lebeau, P. și Janot, M. Traité de Pharmacie, p. 1 432.
5. Eissner, W. În: Arh. Pharm. **268**, 1930, p. 322.
6. Floderer, I. În: Magyar Gyógyszerésztudományi Tasasag Ertesitoje, **11**, 1955, p. 200.

Laboratorul regional de controlul medicamentelor, Craiova

A. Kysela: **Reducerea timpului de analiză la talc și steatit prin determinarea complexometrică a oxidului de calciu și a oxidului de magneziu**

Metoda de analiză a talcului după STAS 1901-59 este de lungă durată, necesitînd circa 30 de ore. De aceea am căutat o reducere a timpului de analiză, înlocuind determinarea clasică a calciului (precipitare ca oxalat de calciu, filtrare, dizolvarea precipitatului în acid sulfuric, titrare cu permanganat de potasiu) și a magneziului (precipitare ca fosfat de magneziu — amoniu, filtrare, calcinare ca pirofosfat de magneziu) cu determinări pe cale complexometrică.

Principiul metodei

După dezagregarea probei de talc sau steatit, insolubilizarea bioxidului de siliciu cu glicerină la 170—180°C, filtrarea bioxidului de siliciu, precipitarea în filtrat a sumei ionilor $Fe^{3+} + Al^{3+}$ și o nouă filtrare, se obține un filtrat care conține ionii Ca^{2+} și Mg^{2+}. Din cauza conținutului mare de magneziu din talc și steatit, calciul nu poate fi determinat prin titrare directă cu complexon III, în prezență de murexid, la pH = 13; datorită absorbției ionilor de calciu pe precipitatul voluminos de hidroxid de magneziu format în mediu de NaOH, determinarea devine neprecisă. De aceea, Ca^{2+} se determină prin retitrare cu $CaCl_2$ 0,05 *M* a unui exces de complexon III adăugat. Magneziul se calculează din diferența sumei $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ determinată prin titrare complexometrică directă și Ca^{2+} determinat anterior.

Reactivii folosiți

— Soluție complexon III 0,05 *M*: se dizolvă 18,6125 g sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic în 1 000 ml apă distilată.
— Soluție $CaCl_2$ 0,05 *M*: se dizolvă 5,55 g $CaCl_2$ anhidră p.a. în 1 000 ml apă distilată.
— Soluție-tampon de pH = 10: 70 g NH_4Cl + 570 ml NH_4OH concentrată, se completează cu apă distilată la 1 000 ml.
— Soluție NaOH 20%.
— Eriocrom negru T: 1 g eriocrom negru T fin mojarat se amestecă cu 300 g NaCl p.a. fin mojarată.
— Murexid : 1 g murexid fin mojarat se amestecă cu 500 g NaCl p.a. fin mojarată.

Mersul analizei

Circa 1 g material se dezagregă cu un amestec în părți egale de Na_2CO_3 p.a. anhidru, K_2CO_3 p.a. anhidru și $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Topitura se dizolvă în HCl 1:1 și se evaporă la sec într-o capsulă de porțelan. După ce se insolubilizează SiO_2 cu glicerină la 170—180°C, se reia cu HCl concentrat și apă distilată fierbinte și se filtrează la trompă prin hîrtie de filtru bandă albastră. Precipitatul se spală cu HCl 1:1, și apoi cu apă distilată fierbinte, după care se calcinează în creuzet de platină la 850°C. După răcire se cîntărește și se evaporă apoi cu HF p.a. Din diferență se calculează conținutul în SiO_2. Reziduul rămas în creuzet se topește cu $KHSO_4 \cdot H_2O$ p.a. și se adaugă filtratului rămas după separarea SiO_2, care se trece într-un balon cotat și se completează cu apă distilată la 500 ml.
Se pipetează cîte 200 ml soluție din balonul cotat în două pahare de laborator în care se precipită Fe^{3+} și Al^{3+} cu NH_4OH concentrat p.a. în prezență de NH_4Cl p.a., la pH = 6—7 (pH-ul se stabilește cu hîrtie indicatoare). Precipitatele se filtrează separat prin hîrtie de filtru bandă albă, se spală cu apă distilată fierbinte și se calcinează la 850°C. Se obține suma $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.
Filtratele se trec în cîte un balon cotat de 500 ml. Soluția din unul dintre baloane se completează cu apă distilată la 500 ml. Se pipetează 100 ml din această soluție într-un vas conic de laborator, se adaugă 10 ml soluție de tampon pH = 10 și se titrează cu complexon III 0,05 *M*, în prezență de eriocrom negru T, pînă la virarea culorii din roșu-violet în albastru. Din această titrare se obține conținutul de ioni $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ din probă.
La soluția din al doilea balon cotat se adaugă 60 ml complexon III 0,05 *M* și atîta soluție de NaOH 20% pînă se precipită $Mg(OH)_2$. După completarea cu apă distilată la 500 ml se agită bine și se lasă în repaus timp de o oră, pentru depunerea precipitatului de $Mg(OH)_2$. Din soluția limpede se pipetează 100 ml într-un vas conic de laborator, se adaugă 10 ml NaOH 20% și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de $CaCl_2$ 0,05 *M*, în prezență de murexid, pînă la virarea culorii din albastru-violet în roșu-violet.
Conținutul de CaO se calculează după formula:

$$\% \text{ CaO} = \frac{(12f_1 - Af_2)\, 2{,}8 \cdot 12{,}5 \cdot 100}{1\,000\ G} \quad (1)$$

în care:

f_1 este factorul soluției de complexon III 0,05 *M*;
A — ml soluție de $CaCl_2$ 0,05 *M* folosită la titrare;
f_2 — factorul soluției de $CaCl_2$ 0,05 *M*;
G — g substanță luată la analiză;
2,8 — g CaO corespunzător la 1 000 ml complexon 0,05 *M*;
12,5 — diluția.

Conținutul în MgO se calculează din diferența dintre cantitatea de complexon folosită la titrarea sumei $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ și cantitatea de complexon folosită la titrarea calciului:

$$\% \text{ MgO} = \frac{[B \cdot f_1 - (12f_1 - Af_2)] \cdot 2{,}01 \cdot 12{,}5 \cdot 100}{1\,000\ G} \quad (2)$$

unde B reprezintă ml complexon 0,05 *M* folosiți la titrarea sumei $Ca^{2+} + Mg^{2+}$.
Metoda de determinare a calciului și magneziului prin titrări complexometrice dă rezultate comparative cu metoda clasică, după cum rezultă din tabela 1.
Metoda este precisă, simplă și rapidă (determinarea propriu-zisă a calciului și magneziului necesită două ore, pe cînd după metoda clasică sînt necesare circa 20 de ore).

Carbochim Cluj

Tabela 1

Proba nr.	Denumirea materialului	Conținutul în CaO		Conținutul în MgO	
		metoda clasică, %	metoda compl., %	metoda clasică, %	metoda compl., %
10 061	Talc Zlasti A = 1 334	26,40	26,60	19,58	19,95
10 062	Steatit Zlasti A = 1 334	3,11	3,22	31,93	31,70
17 511	Talc Zlasti A = 2 644 / 2 754	19,48	19,72	22,95	23,18

I. Horescu: **Instalaţie de laborator cu reglare automată R_3, pentru lucrări cu schimbători de ioni, în condiţii dinamice**

Instalaţia R_3, redată în figura 1, se compune din următoarele părţi:

— Coloana cu schimbători de ioni *A*, în care se introduce răşina respectivă între două straturi de umplutură inertă (vată de sticlă, porţelan, bioxid de siliciu, azbest etc.).

— Pîlnia *B*, care se află în partea superioară a coloanei *A*, are rolul de supapă hidraulică.

— Balonul mic *E* reţine lichidul care eventual ar fi antrenat de aer din pîlnia *B* în recipientul *G*.

— Recipientul *G* serveşte ca rezervor de lichid.

— Ventilul *V* de reglat debitul este montat în partea inferioară a coloanei *A* (ca ventil de reglat poate fi folosită şi o clemă simplă cu şurub).

— Robinetele R_1, R_2 şi R_3 legate, ca în figura 1, cu tuburile C_1 pînă la C_5 iar pîlnia *D* servesc pentru luarea probelor.

— Sistemul de tuburi de legătură notate cu C_1 pînă la C_{12} conexează între ele diferitele detalii.

Între coloana *A* şi pîlnia *B* se află strangulaţia *S*, care împiedică difuzia soluţiei din coloana *A* în pîlnia *B*. Aceasta necesită ca viteza de scurgere a lichidului prin strangulaţia *S* să fie mai mare decît viteza de difuzie.

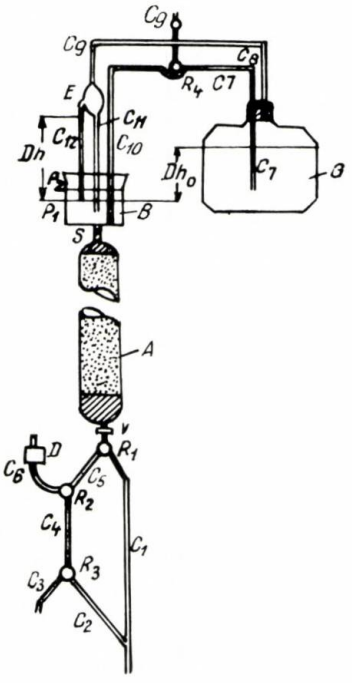


Fig. 1

Modul de lucru

Vasul *G* se leagă prin intermediul robinetului R_4 şi al conductelor C_7 şi C_{10} cu pîlnia *B*, formîndu-se un sifon (sifonul se face suflînd prin C_8 sau umplînd cu lichid, prin R_4 pe C_{10} şi apoi pe C_7). Odată sifonul format prin $C_7 - R_4 - C_{10}$, din balonul *G* va curge lichid în pîlnia *B*. Volumul lichidului creşte în vasul *B* şi va închide întîi pe C_{11} şi apoi pe C_{12}. În locul lichidului în recipientul *G* intră aer prin conductele C_{11} şi C_{12}.

Cînd nivelul lichidului din vasul *B* ajunge la vîrful tubului C_{12} nu mai intră aer în vasul de alimentare *G*. Lichidul va curge încă; prin aceasta se creează un mic vid, corespunzător sifonului $C_7 - R_4 - C_{10}$, iar în conductele C_{11} şi C_{12} se ridică nivelul lichidului cu valoarea *Dh* corespunzătoare vacuumului din balon. Coloana sifonului a fost notată cu Dh_0: se observă uşor că Dh_0 se modifică, pe măsură ce curge lichid, iar condiţia de echilibru hidrodinamic este $Dh = Dh_0$ (s-a neglijat rezistenţa pe conducte şi robinete).

În această stare de echilibru instalaţia este pregătită pentru experienţă.

Dacă am fixat prin ventilul *V* debitul care ne trebuie, lichidul din coloană va curge cu viteza fixată. Nivelul lichidului din vasul *B* va începe să scadă, iar cînd a scăzut la nivelul P_1 mai jos de vîrful conductei C_{11}, prin aceasta va intra aer, care va împinge coloana de lichid aflată acolo în balonul *E*. Aerul va intra prin conducta C_8 în vasul de alimentare *G*, iar lichidul din balonul *E* se va întoarce prin conducta C_{11} în vasul *B*. Prin intrarea aerului în vasul de alimentare *G* se permite lichidului să curgă prin sifonul $C_7 - R_4 - C_{10}$: din nou va creşte nivelul lichidului (fie acesta P_2) în vasul *B*, care va închide accesul aerului prin conducta C_{12} (conducta C_{11} trebuie să fie mereu în lichid), se creează din nou vacuumul corespunzător sifonului $C_7 - R_4 - C_{10}$. În conductele C_{11} şi C_{12} se absoarbe lichid corespunzător vacuumului, şi curgerea lichidului încetează.

Rezultă că lichidul din vasul *G* poate să curgă numai atunci cînd scade nivelul din vasul *B* între nivelurile P_1 şi P_2. Diferenţa dintre aceste niveluri poate fi reglată prin dimensiunile conductelor şi cu ajutorul robinetului R_4. Conducta C_{11} trebuie să aibă un diametru mai mare de 5 mm, pentru a se evita capilaritatea; în acest caz se poate lucra şi fără conducta C_{12}, existînd însă posibilitatea ca, la debite mari, aerul să antreneze şi lichid.

Datorită faptului că diferenţa de presiune pe cele două feţe ale ventilului *V* este constantă, în limita oscilaţiilor $P_1 - P_2$ (mm) debitul va fi constant.

Se fixează cu ajutorul lui *V* un anumit debit, se face legătura cu recipientul *G*, care este plin cu lichid, prin $C_{10} - R_4 - C_7$. Lichidul se va scurge prin coloană, debitul reglîndu-se în modul arătat. La partea de jos se colectează lichidul într-un vas gradat, un anumit timp acesta măsurîndu-se cu un cronometru. Cunoscînd cantitatea de lichid şi timpul, din raportul lor obţinem debitul, care în continuare rămîne constant.

Pentru luarea probelor se procedează astfel:

Se lasă lichidul să curgă prin $R_1 - C_5 - R_2 - C_4 - R_3 - C_2$. Cînd dorim să luăm probe se închide R_3, iar R_1 se roteşte în aşa fel încît să facă legătura cu C_1. Se roteşte R_2 în aşa fel încît să facă legătura prin C_6 cu pîlnia *D*, iar R_3 din poziţia închisă se roteşte şi se face legătura cu C_3 prin care se scurge proba, urmele spălîndu-se cu dizolvant turnat cu ajutorul pîlniei *D*. În acest fel se pot lua probe identice la timpul dorit. După spălarea conductei C_4, se repetă operaţia, putîndu-se lua altă probă.

În ceea ce priveşte dimensiunile instalaţiei ele pot fi variate după necesităţi, ţinînd seamă de:

— strangulaţie;

— lungimea conductelor C_{11} şi C_{12} trebuie să fie mai mare decît Dh_0 al sifonului:

— diferenţa de 1,5—2 cm între vîrful conductelor C_{10}, C_{11} şi C_{12} este absolut necesară;

— volumul balonului *E* să fie de 2,5 ori mai mare decît volumul conductei C_{12}, respectiv C_{11}.

Instalaţia menţine o coloană de lichid constantă, asigură un debit constant şi funcţionează automat, putînd fi recomandată pentru lucrări de laborator.

Erorile de debit neglijabile datorite variaţiei nivelului de la P_1 la P_2, adică *Dh*, se pot calcula după formula:

$$\varepsilon = \frac{1}{H}\left[\int_0^t \varphi_1(t)\,dt - \int_0^t \varphi_2(t)\,dt\right]$$

în care $\varphi_1(t)$ şi $\varphi_2(t)$ sînt funcţiile care dau variaţia în timp a nivelului lichidului între P_1 şi P_2, respectiv la urcarea şi coborîrea lui.

A. Sauciuc: **Micrometodă fotocolorimetrică pentru dozarea penicilinelor în lichide de fermentaţie**

Dintr-un număr de metode chimice sau fizico-chimice propuse pentru dozarea penicilinelor, în practica curentă, la analizarea lichidelor de fermentaţie, sînt folosite aproape exclusiv metodele de titrare iodometrică [1,11]. Ele necesită însă cantităţi relativ mari de antibiotic, fapt care creează dificultăţi mari la studiul dinamicii biosintezei penicilinelor în fază de laborator. Metoda propusă, prin simplitatea şi sensibilitatea ridicată, permite controlul procesului de biosinteză pe flacoane agitate, fiind adecvată şi pentru automatizare. Ea este tot o metodă iodometrică, constînd în oxidarea cu iod a produselor de degradare alcalină a penicilinelor. Determinarea colorimetrică a excesului de iod [12] asigură, pe lîngă simplitate în operaţii, şi o sensibilitate de circa 100 de ori mai mare decît la metodele iodometrice uzuale.

Cantităţile mici de antibiotic supuse analizei au impus reexaminarea condiţiilor de lucru la hidroliza alcalină a penicilinelor şi la reducerea iodului de către produşii de hidroliză.

Hidroliza alcalină a fost experimentată cu cantităţi diferite de hidroxid. În figura 1 se prezintă rezultatele obţinute cu benzilpenicilină (rezultate asemănătoare s-au obţinut şi cu fenoximetilpenicilină). Se constată că durata minimă necesară hidrolizei complexe creşte o dată cu scăderea concentraţiei hidroxidului de la circa 1 min, în NaOH 1 *n*, la circa 10 min, în NaOH 0,1 *n*. Utilizarea concentraţiilor mari nu este însă recomandabilă la lichide de fermentaţie deoarece se constată o creştere a consumului de iod, probabil pe seama

impurităţilor care suferă degradare sensibilă în aceste condiţii. Se apreciază ca potrivită hidroliza cu NaOH 0,2 *n* timp de 5—10 min.

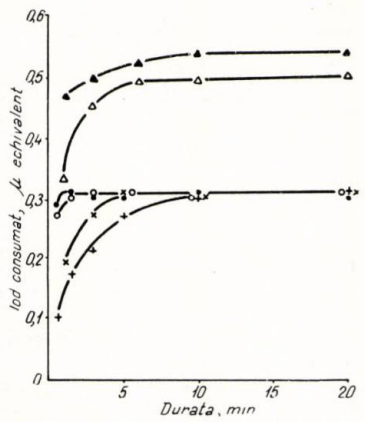


Fig. 1. Variaţia consumului de iod cu durata hidrolizei alcaline:

● — 25μ benzilpenicilină; NaOH 1 *n*;
o — 25μ benzilpenicilină; NaOH 0,5 *n*;
x — 25μ benzilpenicilină; NaOH 0,2 *n*;
+ — 25μ benzilpenicilină; NaOH 0,1 *n*;
▼ — 5μl lichid de fermentaţie 6 900 μ/ml (benzilpenicilină); NaOH 1 *n*;
Δ — 5μl lichid de fermentaţie, 6 900 μ/ml (benzilpenicilină); NaOH 0,2 *n*.

Timpul necesar reducerii iodului a fost determinat pe soluţii pure şi pe lichid de fermentaţie, atît hidrolizate alcalin cu NaOH 0,2 *n* («probe»), cît şi nehidrolizate («martori») cu 10—50 μ benzilpenicilină sau fenoximetilpenicilină. S-a constatat că pentru soluţii pure durata reacţiei între 1 şi 10 min nu influenţează sensibil consumul de iod; pe soluţii impure, peste 5 min, se constată o creştere a consumului de iod, datorită impurităţilor. Deşi diferenţa între «martor» şi «probă» este practic constantă, se alege pentru această operaţie durata de 2—5 min.
Deoarece concentraţia ionilor de iodură poate varia prin reducerea iodului de către cantităţi diferite de impurităţi, a fost examinată influenţa acestora asupra

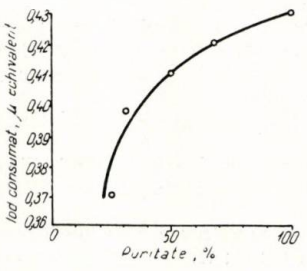


Fig. 2. Variaţia consumului de iod cu puritatea (28 μ fenoximetilpenicilină).

consumului de iod. S-a determinat consumul de iod de către 28 μ fenoximetilpenicilină hidrolizată alcalin, variindu-se cantitatea de iod şi iodură corespunzător cu puritatea dorită. Prin puritate s-a exprimat raportul procentual între iodul redus de penicilină hidrolizată şi iodul total redus. Din rezultatele prezentate în figura 2 se constată o reducere sensibilă a consumului de iod cu creşterea cantităţii de iodură (deci a impurităţilor reducătoare), fapt care implică unele precauţii la aplicarea metodei. Curba de calibrare va fi construită folosind soluţii cu «puritate» de 50—70% sau, mai bine, cu lichid de fermentaţie eliberat de penicilină (prin extracţie şi degradare acidă), la care se adaugă apoi cantităţile dorite de penicilină. Excesul de iod în limite largi (de la 25 la 350%) s-a constatat că nu influenţează sensibil asupra consumului de iod numai în cazul soluţiilor proaspete.
Verificarea proporţionalităţii între extincţie şi conţinutul de penicilină în condiţiile metodei propuse pe substanţă pură a dat rezultatele din tabela 1.

Tabela 1

VARIAŢIA EXTINCŢIEI CU CANTITATEA DE PENICILINĂ

Nr. crt.	Penicilină, μ	Extincţii (cuva 1 cm)	
		benzil-penicilină	fenoximetil-penicilină
1	10	0,14 ; 0,15	0,16 ; 0,16
2	20	0,28 ; 0,26	0,32 ; 0,32
3	30	0,43 ; 0,42	0,46 ; 0,47
4	40	0,54 ; 0,52	0,61 ; 0,60
5	50	0,70 ; 0,66	0,76 ; 0,78

Examinarea unor lichide de fermentaţie a dat rezultate mai mari cu pînă la 4% faţă de metoda iodometrică uzuală, deci satisfăcătoare pentru analize de serie.

Descrierea metodei propuse

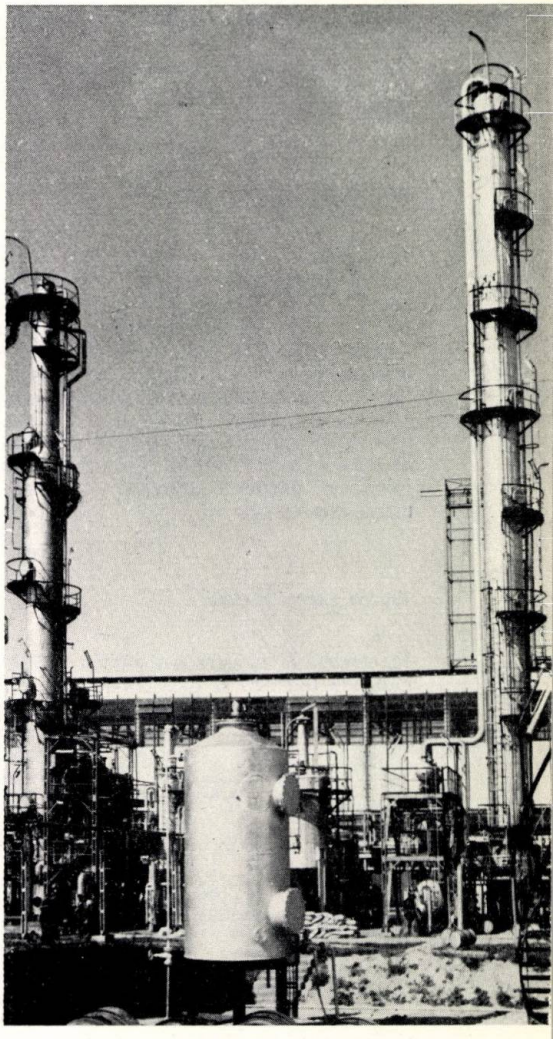
Reactivii necesari sînt: hidroxid de sodiu 0,2 *n*; acid acetic 0,8%; tampon acid acetic—acetat de sodiu *p*H circa 4,5; la 940 ml apă se adaugă 50 ml hidroxid de sodiu 1 *n* şi 12 ml acid acetic glacial. Iod 0,001 *n* în iodură de potasiu 0,0015 *n* (se prepară zilnic prin diluarea unei soluţii de iod 1 *n*); R_1 — la 300 ml apă distilată se adaugă 200 ml acid acetic glacial, 6 g bromură de potasiu şi 1 ml acid clorhidric concentrat; R_2 — în 100 ml apă distilată fierbinte se adaugă 0,7 g sulfanilamidă, se agită pînă la dizolvare şi se răceşte, se dizolvă apoi pe rînd 0,02 g clorhidrat de *N*-(1-naftil)-etilendiamină şi 5 g clorhidrat de hidroxilamină.

Modul de lucru

În două eprubete se introduc cu o micropipetă cîte 5—100 μl (15—50 unităţi penicilină) soluţie de analizat. În prima («proba») se introduc 0,5 ml NaOH 0,2 *n* şi după 5—10 min 1,5 ml acid acetic 0,8%. În a doua eprubetă («martor») se introduc 2 ml tampon acetat. În ambele eprubete se adaugă cîte 2 ml iod 0,001 *n* şi se lasă în repaus, evitînd agitarea, 2—5 min, după care se adaugă atent (scurgînd pe pereţii eprubetelor) cîte 5 ml R_1 şi în jet puternic cîte 1 ml R_2, omogenizînd bine conţinutul. După menţinerea timp de 10 min la temperatura de 23—26°C (sau la temperatura la care s-a construit curba), se determină extincţia martorului faţă de probă pe filtru S_{53} (verde), cuva 1 cm. Pe curba de calibrare construită în mod corespunzător se găseşte conţinutul de penicilină din probă.

1. Alicino, J. F. În: Ind. Engng. Chem. (Anal. Ed.), **18**, 1946, p. 619—620.
2. Alicino, J. F. În: Analyt. Chem., **33**, nr. 4, apr. 1961, p. 648—649.
3. Wild, A. M. În: J. Soc. Chem. Ind., **67**, nr. 3, mart. 1948, 90—92; C.A., **42**, 1948, p. 7 361.
4. Kozibsky, T. şi Bagdasarian, G. În: Med. Dosw. i Microbiol., **1**, 1949, p. 623; C.A. **45**, 1951, p. 6 681.
5. Oertenblad, B. În: Acta chem. Scand., **4**, 1950, p. 518—535; C.A. **44**, 1950, p. 8 410.
6. Ilver, K., Johansen, O. I. şi Reimers, F. În: Dans. Tidsskr. Farm., **24**, 1950, p. 253; J. Pharmacy Pharmacol, **3**, 1951, p. 121.
7. Goodey, R., Reed, K. N. şi Stephens, J. În: J. Pharmacy Pharmacol., **7**, 1955, p. 692—705.
8. Banfield, J. În: J. Chem. Soc., 1957, p. 2 578—2 581.
9. Weiss, P. J. În: Antib. & Chemoter., **9**, nr. 11, noiembr. 1959, p. 660—666.
10. Bethel, M. M. şi Bond, C. R. În: Analyst, **86**, 1961, p. 448—457.
11. Kerényi, I. În: Pharmaz. Halle, **100**, nr. 12, dec. 1961, p. 650—663.
12. Sauciuc, Al. sub tipar.

Fabrica de antibiotice-Iaşi



Un aspect de la Combinatul chimic—Victoria.

O. Leoveanu, N. Zaharia şi V. Pilea: **Determinarea puterii lubrifiante a unor adjuvanţi uzuali**

Numărul lucrărilor care se ocupă cu determinarea influenţei diferiţilor lubrifianţi asupra vitezei de curgere a materialului granulat pregătit pentru tabletare este relativ redus. Totuşi analiza acestor lucrări scoate în evidenţă trei direcţii de cercetare.

Prima, ce se bazează pe cîntărirea cantităţii de granule care curge într-un timp anumit, aparţine lui Munzel şi Kägi[1], care introduc noţiunea de « factor de curgere pe care îl definesc ca valoarea raportului dintre media greutăţilor granulelor lubrifiante şi media greutăţilor aceluiaşi granulat nelubrifiat, care curg printr-un dispozitiv în decurs de 10 s. Ulterior Seth şi Münzel[2], Köhler[3] şi Bogs[4] aplică modelul experimental al lui Münzel în determinările lor. Maly[5] aduce îmbunătăţiri acestui model experimental în efectuarea determinărilor şi interpretarea rezultatelor[6].

E. Nelson[7], plecînd de la premisa că tendinţa de curgere a unui granulat depinde de frecarea dintre particulele granulatului între ele şi pereţii distribuitorului maşinii de comprimat, aplică măsurarea unghiului taluzului natural al grămezii conice de granule, care este o măsură a coeficientului frecării particulelor, trasînd astfel cea de-a doua linie de cercetare.

Craik[8,9] şi Train[10] procedează în acelaşi fel în determinările lor.

Hamerness şi Thompson[11] indică cea de-a treia linie de cercetare, care constă în măsurarea exactă a timpului în care se scurge, printr-un dispozitiv de tipul celui descris de ASTM standard D-332-38 (60). o anumită cantitate de granule.

Nosovitkaia şi colaboratorii[12] aplică acelaşi mod de lucru, exprimînd fluiditatea granulelor în g/s. La fel procedează şi Paksy şi Sabjan[13], care au propus utilizarea « ceasului cu nisip » pentru determinarea vitezei de curgere a granulelor.

Noi am modificat dispozitivul imobil propus de Paksy şi l-am montat pe un dispozitiv vibrant, care permite răsturnarea lui cu 180°.

Descrierea dispozitivului

Dispozitivul realizat constă dintr-un vibrator electric *A*, pe care se găseşte fixat cu ajutorul şurubului *B*, prin intermediul barei flexibile *C*, un ceas de nisip *D*. Bara flexibilă este fixată la vibratorul electric cu ajutorul şurubului *E*, care permite rotirea ceasului cu 180°. Şurubul *F* este un şurub de reglaj al intensităţii vibrării. Dispozitivul posedă un buton de sonerie *G*, care declanşează vibratorul electric conectat la reţea. « Ceasului cu nisip » i s-a dat forma biovoidală, care s-a dovedit a asigura o curgere mai regulată decît cea bicilindrică propusă de Paksy. Diametrul în porţiunea strangulată este de 5 mm. Lungimea porţiunii strangulate este de 12 mm. Capacitatea totală este de 120 ml.

Partea experimentală

În cercetările noastre s-a studiat fluiditatea a două granulate hidrofile (lactoză şi bicarbonat de sodiu), a două granulate lipofile (fenacetină şi acid acetilosalicilic) şi a unui electrolit negranulat, apt pentru comprimare directă, clorură de sodiu.

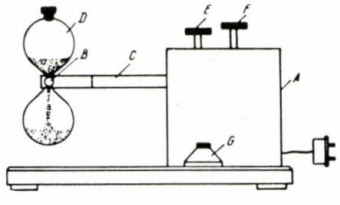


Fig. 1. Dispozitiv pentru determinarea vitezei de curgere a granulelor.

Prepararea granulatelor

Granulatele de bicarbonat şi acid acetilosalicilic au fost obţinute prin granularea pulberilor cu 2% amidon, sub formă de aluat.

Granulatele de lactoză şi fenacetină au fost obţinute prin granularea pulberilor cu 2% gelatină, sub formă de mucilag 10%.

Tabela 1

Lubrifianţi \ Materii prime	Clorură de sodiu	Lactoză	Bicarbonat de sodiu	Acid acetilosalicilic	Fenacetină
Amidon	0,951	1,066	1,123	1,133	1,111
Talc	0,847	1,068	1,072	1,024	1,045
Talc siliconizat	0,982	1,141	1,038	1,036	1,037
Talc şi stearat de magneziu-911	0,834	1,103	1,091	1,003	1,017
Talc şi acid nitric-19	0,830	1,101	1,018	1,002	1,047
Stearat de magneziu	0,733	0,941	0,898	0,963	0,973
Stearat de aluminiu	0,578	0,945	0,716	0,950	0,970
PEG 4 000	0,548	1,141	1,060	1,019	1,073
PEG 6 000	0,941	1,146	1,066	1,026	1,101

Masele de granulat au fost trecute prin sita de 64 ochiuri/cm² şi uscate la 35—40°C. După uscare, au fost din nou trecute prin aceeaşi sită şi apoi separate de pulbere prin sita cu 290 ochiuri/cm².

Clorura de sodiu a fost, de asemenea, cernută prin aceleaşi site, pentru a obţine particule uniforme.

Toate aceste granule au fost divizate în porţiuni de 25 g, cărora li s-au adăugat cîte 2% (0,50 g) din următorii lubrifianţi trecuţi prin sita cu 650 ochiuri/cm²: amidon, talc, talc siliconizat 5% (emulsie silicon AF), talc cu stearat de magneziu 9:1, talc cu acid stearic 19:1, stearat de magneziu, stearat de aluminiu, PEG 4 000 şi PEG 6 000.

Pentru omogenizare granulele lubrifiate şi nelubrifiate au fost rostogolite timp de 5 min într-un dispozitiv adecvat.

Determinarea vitezei de curgere a granulatelor

Cîte 20 g din granulele astfel preparate exact cîntărite au fost introduse în « ceasul cu nisip » al dispozitivului. După ce toată masa s-a scurs în rezervorul inferior al ceasului, s-a pus în funcţiune vibratorul electric, s-a răsturnat ceasul cu 180° şi concomitent s-a declanşat un cronometru, măsurîndu-se timpul necesar scurgerii granulatului. Timpul a fost măsurat cu o precizie de 0,1 s. Toate aceste determinări s-au făcut comparativ cu granulele nelubrifiate.

Media a cinci determinări a fost considerată ca viteză de curgere. Factorul de curgere f a fost calculat după formula:

$$f = \frac{\overline{X_0}}{\overline{X}}$$

în care:

$\overline{X_0}$ este media duratei curgerii granulei fără lubrifiant;

$\overline{X}$ — media duratei curgerii granulei cu lubrifiant.

Cînd acest factor este mai mic decît 1, granulatul are o curgere mai puţin bună, iar cînd este mai mare decît 1, granulatul are o curgere mai bună decît granulatul nelubrifiat. Valoarea lui indică astfel capacitatea de lubrifiere a lubrifianţilor utilizaţi. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Determinările efectuate arată că, în cazul clorurii de sodiu, toţi lubrifianţii întîrzie curgerea. Dintre aceştia PEG 4 000, stearatul de aluminiu şi stearatul de magneziu reduc într-o măsură însemnată curgerea clorurii de sodiu.

Natura hidrofilă sau lipofilă a granulatului nu influenţează activitatea lubrifiantului.

Dintre lubrifianţii studiaţi, amidonul, talcul, talcul siliconizat şi polietilenglicolul 4 000 şi 6 000 se arată superiori stearaţilor de magneziu şi aluminiu.

Este recomandabilă utilizarea amestecurilor de lubrifianţi, ca: talc şi stearat de magneziu (9:1); talc şi acid stearic (19:1).

Concluzii

S-a studiat influenţa adaosului unor lubrifianţi asupra vitezei de curgere a granulatelor, prin determinarea vitezei de curgere a acestora într-un dispozitiv tip ceas cu nisip.

Pe baza datelor obţinute, care confirmă cercetările anterioare ale altor autori, se poate conchide faptul, de altfel cunoscut, că, cu excepţia stearaţilor de magneziu şi de aluminiu, toţi

adjuvanţii folosiţi, utilizaţi ca atare sau asociaţi, pot modifica favorabil viteza de curgere a granulatelor.
Metoda propusă permite să se stabilească o compoziţie optimă din punctul de vedere al curgerii şi să se obţină informaţii utile asupra comportării probabile a masei de tabletat în practica comprimării.

1. Münzel, K. şi Kägi, W. În: Pharm. Acta Helv., **29**, nr. 1, ian. 1954, p. 53.
2. Seth, L. P. şi Münzel, K. În: Pharm. Ind., **20**, nr. 4, apr. 1958, p. 145.
3. Köhler, H. şi Hirschmann, J. În: Deutsche Apoth. Zeit., **102**, nr. 45, 1962, p. 1 465.
4. Bogs, U. şi Moldenhauer, H. În: Pharm. Ind., **27**, nr. 1, ian. 1965, p. 6.
5. Maly, J. În: Acta facultatis pharmaceuticae Bohemoslovenicae, 5, 1961, p. 115.
6. Melichar, M. În: Ceskoslov. farm., **9**, nr. 5, mai 1960, p. 229.
7. Nelson, F. În: J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed., **44**, nr. 7, iul. 1955, p. 435.
8. Craik, D. J. În: J. Pharm. Pharmacol., **10**, nr. 2, febr. 1958, p. 73.
9. Craik, D. J. şi Miller, B. F. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **10**, 1958, p. 136 T.
10. Train, D. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **19**, 1958, p. 127 T.
11. Hamerness, F. C. şi Thomson, H. O. În: J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed., **47**, nr. 1, ian. 1958, p. 58.
12. Nosoviţkaia, S. A. În: Med. Prom., **15**, nr. 12, dec. 1961, p. 29.
13. Paksy, T. şi Sabjan, I. Conferinţa de tehnologie farmaceutică industrială, Budapesta, mai 1964.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

Cronică

Simpozion de chimizare a agriculturii

Între 9 şi 11 iunie 1966 va avea loc o sesiune ştiinţifică privind chimizarea agriculturii, organizată de Institutul central de cercetări agricole şi Institutul de cercetări chimice cu concursul specialiştilor de la Academia Republicii Socialiste România, institutele agronomice de învăţământ superior, uzinele de specialitate etc.
Lucrările se vor desfăşura la Bucureşti în trei secţii: îngrăşăminte, substanţe fitofarmaceutice şi biostimulatori, şi medicamente de uz veterinar.

Consfătuire tehnico-ştiinţifică în probleme de invenţii

În zilele de 18 şi 19 noiembrie 1965 a avut loc la Bucureşti « Consfătuirea tehnico-ştiinţifică în probleme de invenţii » organizată de Oficiul de Stat pentru Invenţii. Consfătuirea a cuprins probleme cu caracter general privind invenţiile şi probleme din domeniul textil, alimentar, medical, cinematografie, mecanică, construcţii de maşini, metalurgie, chimie, electrotehnică, electronică, construcţii şi petrol.
Referatele susţinute în cadrul dezbaterilor din domeniul chimiei au fost:
Hidrofinarea uleiurilor minerale, M. Georgescu.
Procedee moderne de obţinere a acidului glutamic şi evoluţia în timp a obţinerii acestui acid, A. Corîci.
Metode de preparare a metilizobutilcetonei, C. Banc.
Procedee de fabricare a cauciucului sintetic stereospecific, Gh. Stan.
Procedeu pentru obţinerea esterilor acidului cloroizonicotinic, St. Cilianu.
Procedeu şi instalaţie pentru fabricarea în mod continuu a mono- şi difurfuridenacetonei, D. A. Isăcescu, I. Gavăt şi I. V. Ionescu.
Fabricarea bioxidului de titan pe calea clorurării, G. Tenea.
Contribuţii la prepararea ciclofosfamidei, Th. Panaitescu, I. Ambruş, I. Costov şi Z. Dumitrescu.
Obţinerea îngrăşămintelor mixte în granulatorul-taler, E. Ionescu, V. Preda şi Gh. Chiriţă.
Procedeu de fermentare continuă în fabricarea spirtului din melasă, C. Cojocaru.
Emulsie de parafină şi procedeu pentru obţinerea ei, T. Popescu.
Purificarea policarbonaţilor, D. Suciu, M. Andonian, R. Buhescu, G. Popescu-Brădet, T. Simionescu, A. Stănciulescu, N. Buşniţă, R. Grigorescu, N. Ungureanu, Gr. Vălulescu şi N. Barbu.
Procedeu de conversie selectivă a hidrocarburilor din benzină, I. A. Georgescu.
Obţinerea sitelor moleculare, Fr. Gothard.
Procedeu de polimerizare în emulsie a acetatului de vinil, I. Cristea, I. Halmagyi, T. Antonescu, H. Gunesch şi J. Brandsch.

★

Între 16 şi 17 iulie 1965 a avut loc la Lund (Suedia) Colocviul internaţional asupra biochimiei plantelor.
Printre numeroasele comunicări făcute la colocviu, se reţin următoarele:
— Formarea acizilor graşi în seminţele de rapiţă (dr. Downey — Canada).
— Randamentul şi calitatea acizilor din uleiul de floarea-soarelui (prof. Kurnik — R. P. Ungară).
— Lipoproteinele şi carotenoidele în seminţele de porumb (dr. Genevois — Franţa).

★

La 19 mai 1965 s-a desfăşurat la Paris al treilea simpozion internaţional de cromatografie în stare gazoasă.
Simpozionul a fost organizat de Şcoala politehnică din Paris şi a avut ca temă: Aplicaţiile practice ale teoriei cromatografice în fază gazoasă. Dintre comunicările făcute citäm:
— Teoria cromatografiei în fază gazoasă (prof. Halatz — R.F.G.).
— Fenomene de transfer de masă în fază gazoasă în coloanele cromatografice (prof. Knox — Anglia).
— Modul de funcţionare a coloanelor cromatografice în care gazul vector are viteza foarte mare (prof. Littlewood — Anglia).

★

Între 15 şi 24 ianuarie 1966 s-a ţinut la Londra al 4-lea Congres al Federaţiei europene de inginerie chimică.
Cu această ocazie a avut loc şi o expoziţie « Ingineria chimică şi petrolul », organizată sub patronajul Asociaţiei Industriei Britanice a Petrolului.

★

Între 31 mai şi 2 iunie 1965 a avut loc la Montreal (Canada) un Simpozion internaţional asupra catalizei eterogene, organizat de Institutul de chimie al Canadei. Au fost prezentate referate cu privire la problemele de cataliză a celulelor cu combustibil, cataliza enzimologică, precum şi probleme de cataliză în industria petrochimică.

★

Între 2 şi 3 iunie 1965 a avut loc la Colonia (R.F.G.) un Simpozion internaţional asupra analizei industriale, organizat de asociaţia vest-germană a inginerilor.
În cadrul simpozionului s-au analizat probleme referitoare la evaluarea fizico-chimică a materiilor prime şi materialelor

în industrie, precum și metodele necesare obținerii de date pentru automatizarea procedeelor industriale.
Discuțiile s-au purtat cu privire la industria chimică, metalurgică și minieră.

★

Între 7 și 11 iunie 1965 Universitatea liberă din Bruxelles a organizat « Zilele tehnice internaționale ale coroziunii ».
În cadrul acestei întîlniri s-au prezentat referate asupra problemelor de coroziune și a depunerilor de cruste. O atenție deosebită s-a acordat metodelor electrochimice de combatere a coroziunii atît din punctul de vedere al cercetării fundamentale cît și al aplicațiilor practice.

★

Între 6 și 8 octombrie 1965 a avut loc la Bruxelles întîlnirea « Zilele internaționale pentru studiul oxidării metalelor » organizată de Societatea belgiană de chimie industrială.
S-au discutat probleme privind studiul oxidării metalelor la temperatură ridicată sub acțiunea gazelor, vaporilor de apă și apei sub presiune.

★

Între 29 și 31 martie 1966 va avea loc la Berlin a III-a Conferință internațională asupra agenților activi de suprafață.
Conferința este organizată sub auspiciile Institutului pentru chimia grăsimilor din R.D.G.

★

Între 9 și 15 octombrie 1966 va avea loc la Budapesta al VIII-lea Congres internațional de cercetări în domeniul corpurilor grase.
Lucrările congresului se vor desfășura în cadrul a patru secții:
- Chimia corpurilor grase.
- Biochimia grăsimilor.
- Săpunuri.
- Detergenți și cosmetice.

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Pe baza lucrărilor de laborator efectuate în prealabil la Combinatul chimic — Borzești, în procesul de fabricare a clorurii de aluminiu se experimentează pe scară industrială un tip de caolin mai ieftin. Calculele arată că economiile ce se vor realiza se cifrează la cel puțin 3,5 mil. lei/an. De asemenea, cercetările au arătat posibilitatea utilizării brichetelor calcinate, rezultate la secția clorură de aluminiu, la condiționarea insecticidelor. Se vor putea obține astfel însemnate economii prin înlocuirea unei cantități de talc.

★

Pe linia înlocuirii unor materii prime deficitare s-a reușit înlocuirea a două treimi din crezolii importați, folosiți la fabricarea tricrezilfosfatului, cu materii prime indigene. Experimentările au dat rezultate bune pe baza cărora se va trece la aplicarea în producție.
A fost elaborată, la scară de laborator și verificată într-o instalație-pilot, tehnologia obținerii de diclordifeniltricloretan, îmbogățit cu un conținut de minimum 80% izomer *pp'* și cu un punct de solidificare de cel puțin 93°C.

★

În cadrul institutelor de cercetări agricole se află în faza de experimentare un produs mixt — insectofungicid —, realizat la Combinatul chimic — Borzești, pentru tratarea simultană a semințelor contra insectelor dăunătoare și împotriva mălurii; aplicarea în agricultură a acestui nou produs va contribui la ridicarea eficienței economice în combaterea dăunătorilor agriculturii.
Într-un stadiu avansat se află și experimentarea unui nou fungicid antimăluric a cărui fabricație prezintă o serie de avantaje și care a dat rezultate bune în probele de acțiune biologică.
Tot pe linia introducerii de produse noi a fost realizat un fungicid activ împotriva mălurii pitice (boală criptogamică față de care fungicidele organo-mercurice sînt ineficace) și a pulberii umectabile pe bază de lindan, conținînd pînă la 80% substanță activă. Ambele produse sînt experimentate în agricultură.

★

La Uzinele sodice — Govora se realizează în prezent peste prevederile proiectului 30 000 t carbonat de sodiu brut anual. Această realizare se datorește reducerii înălțimii cu barbotaj a coloanei și măririi capacității instalației de calcinare.
De asemenea, în cadrul uzinei a fost realizată o instalație complexă pentru reglarea automată a procesului de carbonatare, care contribuie la îmbunătățirea calității produselor. În curs de pregătire se află: automatizarea instalației de sodă caustică, mecanizarea operațiilor de descărcare a calcarului din vagoane, încărcarea produselor finite în vagoane etc.

★

În anul 1966, producția globală la Combinatul chimic — Craiova va crește de 2,24 ori față de anul 1965. Pe lîngă produsele realizate în prezent: amoniac, acid azotic, azotat de amoniu și oxigen, pentru 1966 se prevăd să se producă: uree, acetilenă, acid acetic, butanol, catalizatori pentru amoniac, catalizatori pentru butanol și acetat de vinil.
Pentru realizarea cifrelor de plan din primul an al viitorului cincinal se aplică o serie de măsuri, ca: punerea la punct a instalației de purificare a bioxidului de carbon, a gazului convertit de la fabrica de amoniac cu monoetanolamină prin înlocuirea unor utilaje; înlocuirea pompelor de condensare cu pompe cu debit mai mare. La fabrica de azotat de amoniu se prevede ridicarea concentrației azotatului înainte de granulare, realizarea instalației de răcire a granulelor în strat fluidizat cu aer condiționat și a instalației de sortare și desprăfuire a granulelor.

★

În cadrul Centrului de cercetări în chimia organică al Academiei Republicii Socialiste România, a fost elaborat un procedeu de obținere a glicerinei sintetice, care prezintă numeroase avantaje.
Lucrările de aplicare a acestui nou procedeu sînt în curs la o instalație-pilot de la Combinatul chimic — Borzești. La o altă instalație din cadrul acestui combinat se află în stadiu final cercetările pentru obținerea cauciucului poliuretanic după metoda inițiată de un colectiv de cercetători de la Institutul politehnic din Iași.

★

În anul 1966 la Combinatul chimic — Borzești se va realiza o producție mai mare cu 10% față de anul 1965, din care peste 90% se va obține în instalațiile ce funcționează în prezent. În acest scop se vor executa, printre altele: montarea și punerea în funcțiune a două celule de electroliză, modernizarea și mărirea siguranței în exploatarea instalației de acid clorhidric pentru secția monomer, mărirea capacității și trecerea pe flux continuu a instalației Detoxan etc.

★

Fabrica de hîrtie fotografică din Tg. Mureș, aparținînd Combinatului chimic — Tîrnăveni, livrează hîrtie fotografică în mai mult de 15 sortimente.
Recent, aici s-a realizat un nou sortiment de hîrtie fotografică de calitate superioară « Arfo Tip », produs pe bază de clorobromură de argint. Noua hîrtie are un contrast care se pretează la un mare număr de tipuri de filme și dispune de o tonalitate superioară față de celelalte sortimente realizate pînă în prezent.
Tot aici s-a experimentat și pus la punct procesul tehnologic pentru un alt tip de hîrtie fotografică, destinat în special unor instituții de documentare, ea avînd o sensibilitate redusă și o tonalitate curată, superioară. De asemenea, în fabrică a fost îmbunătățit procesul de turnare și de uniformizare a emulsiilor pe suportul de hîrtie, obținîndu-se astfel hîrtie fotografică de calitate superioară.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Silicatul de aluminiu şi litiu s-a dovedit a fi un material refractar deosebit de interesant, datorită faptului că posedă un coeficient de dilatare nul pînă la temperaturi de 1 250°C. În afara unei rezistenţe deosebite la şocuri termice, el prezintă şi rezistenţe mecanice bune în cadrul unui interval larg de temperatură. Experienţele făcute cu piese fasonate din acest material şi supuse la 600 de cicluri de încălzire bruşte la temperaturi ridicate nu au arătat apariţia vreunei spărturi sau fisuri. Aceste rezultate au permis industrializarea noului material.

Un nou procedeu pentru oxidarea ciclohexanului a fost elaborat de Scientific Design — S.U.A. Acest procedeu permite oxidarea unui amestec de ciclohexanol-ciclohexanonă pentru obţinerea unor produşi valoroşi în condiţii avantajoase, ca anilina, ciclohexilamina, fenolul şi chiar caprolactama, fără să se mai treacă prin fenol ca produs intermediar. Procedeul este, de asemenea, aplicabil la oxidarea ciclododecanului la ciclododecanol şi ciclododecanonă, susceptibile de a fi convertite ulterior în diacizi C_{12}.

Un nou procedeu electrochimic de fabricare a nitrilului adipic pornind de la două molecule de nitril acrilic şi o moleculă de hidrogen a fost recent pus la punct în S.U.A. Procedeul constă în introducerea în spaţiul catodic al unei celule, în care electrozii sînt separaţi cu ajutorul unei membrane cu permeabilitate selectivă, a unui amestec de nitril acrilic, apă şi sare cuaternară. Paralel, în spaţiul anodic este introdusă o soluţie conţinînd ioni de hidrogen. Prin trecerea curentului electric are loc hidrogenarea nitrilului acrilic. Soluţia din spaţiul catodic conţinînd nitril adipic şi nitril acrilic neconvertit este evacuată continuu din celulă şi introdusă într-un extractor, în care, în proces continuu, cu ajutorul unui dizolvant potrivit se separă nitrilul adipic, nitrilul acrilic reintroducîndu-se în circuitul celulei de electroliză. Extractul de nitril adipic şi dizolvant este introdus într-un al doilea extractor în contracurent cu apă, care extrage sarea cuaternară ce se refoloseşte.
Adiponitrilul se separă de dizolvant prin distilare. Sarea cuaternară este folosită pentru creşterea solubilităţii acrilonitrilului şi pentru a asigura o conductibilitate electrică în zona catodică.

Pentru demineralizarea apei, recent s-a pus la punct un procedeu îmbunătăţit care permite folosirea unei ape conţinînd pînă la 3 000 p.p.m. săruri în loc de 500 p.p.m. cît permiteau procedeele uzuale folosite pînă acum cu schimbători de ioni. Noul procedeu foloseşte drept schimbători de ioni un anionit bazic alcătuit dintr-un bicarbonat organic (1) şi un cationit (2) slab acid, care poate reţine nu numai ionii de calciu şi magneziu din bicarbonaţii acestuia, ci şi sodiul din bicarbonatul de sodiu. În afară de aceştia, procedeul mai foloseşte şi un schimbător de anioni (3) pentru reţinerea bioxidului de carbon rezultat din schimbător.
Pentru regenerarea schimbătorilor de ioni enumeraţi se procedează în modul următor:
— regenerarea coloanei schimbătoare de anioni se face cu amoniac, evacuîndu-se astfel sărurile de amoniu;
— regenerarea coloanei schimbătoare de cationi se face cu acid clorhidric, evacuîndu-se cationii sub formă de cloruri.
Apoi se introduce apa brută în sensul 3, 2 şi 1 al coloanelor. Coloana 3, al cărei schimbător a fost transformat în bicarbonat în timpul funcţionării normale, preia acum funcţiunile coloanei 1, iar coloanele 2 şi 1 funcţionează ca coloanele 2 şi 3 în funcţionarea normală, apa demineralizată ieşind astfel din coloana 1. După regenerare se inversează curentul de apă brută, revenindu-se la condiţiile de funcţionare iniţiale. Cheltuielile de regenerare prin acest procedeu pus la punct de Rohna & Haas sînt foarte reduse.

În R. P. Polonă s-a elaborat un procedeu pentru izomerizarea metilciclopentanului. Pornind de la un ţiţei care conţine 0,8% ciclohexan şi 0,5% metilciclopentan, se obţine prin distilare o fracţiune care conţine 9% ciclohexan şi 35—40% metilciclopentan, care este supusă izomerizării în fază lichidă în prezenţa unui catalizator fixat pe clorură de aluminiu anhidră. Procedeul a fost experimentat în fază de laborator şi pilot, pentru stabilirea parametrilor necesari industrializării.

La Institutul de sinteză organică din R. P. Polonă s-a studiat obţinerea acroleinei prin oxidarea propilenei în prezenţă de oxizi ai metalelor din grupele a II-a, a VI-a şi a VII-a drept catalizatori şi la temperaturi sub 400°C. Randamentele bune obţinute, precum şi faptul că pentru industrializarea procedeului se poate folosi amestecul de difenil—difenil-oxid ca mediu purtător de căldură prezintă un interes deosebit. Din cercetările efectuate a rezultat că la o viteză de curgere a gazelor de 4 500 l/l catalizator. h, la un raport propilenă: oxigen de 4,5 : 1, la presiunea atmosferică, randamentul în acroleină a fost de 400 g/l de catalizator şi oră, selectivitatea de oxidare fiind de 70% pentru acroleină şi de 80% faţă de cantitatea totală de aldehide. Folosind presiuni mai mari la nivel de laborator, s-au obţinut 700 g acroleină/l catalizator. h fără ca selectivitatea catalizatorului să se modifice.

La Institutul de cercetări pentru tehnologia chimică din R. P. Ungară s-a pus la punct un procedeu de fabricare a hidroxidului de aluminiu lipsit de fier pornind de la bauxite inferioare conţinînd silice. Bauxitele conţinînd 44% Al_2O_3 şi 15% SiO_2 sînt tratate cu leşie şi apoi hidroxidul de aluminiu este precipitat cu ajutorul bioxidului de carbon. Precipitatul este dizolvat în acid sulfuric diluat, concentrat şi apoi solidificat. Soluţia de carbonat de sodiu rămasă după precipitare este concentrată şi reciclată. Cu ajutorul acestui procedeu, pentru o tonă de sulfat de aluminiu sînt necesare 0,74 t bauxită cu 44% Al_2O_3, 0,06 t Na_2CO_3 şi 0,375 t H_2SO_4 (98%). S-a constatat că 70% din alumina conţinută este solubilă, dacă uscarea are loc prin fluidizare la 800°C timp de 30 min.

Pentru separarea hidrocarburilor aromatice din fracţiunile petroliere, în R. P. Polonă s-a pus la punct o metodă care foloseşte drept dizolvant de extracţie dimetilsulfoxidul ce rezultă ca subprodus în industria celulozei. Din cercetările efectuate rezultă că selectivitatea solubilităţii hidrocarburilor aromatice în dimetilsulfoxid este mare în raport cu solubilitatea hidrocarburilor alifatice în acelaşi dizolvant.

Între olefine, trioxid de sulf şi nitrili s-a descoperit o nouă reacţie care produce acilamidoalcani sulfonaţi vicinali în urma unei hidrolize blînde în mediu alcalin a produsului rezultat din reacţia dintre cei trei reactanţi. Printr-o hidroliză mai puternică cu soluţie fierbinte de hidroxid de sodiu 20% se elimină grupa acil, formîndu-se aminosulfonaţi vicinali. Reacţia de condensare dintre olefine, trioxid de sulf şi nitrili decurge la rece, sub —10°C, iar randamentele sînt de peste 90%.

În Olanda, societatea DSM a comunicat recent o îmbunătăţire a procedeului propriu de fabricare a ureei. Modificările aduse au fost experimentate pe o instalaţie-pilot de 50 t/zi, iar rezultatele obţinute au permis construcţia unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 220 t/zi, care urmează să fie pusă în funcţiune la începutul anului 1966.
Procesul de formare a ureei prin procedeul DSM decurge la 180°C şi 200 at. Din reactor rezultă un amestec de uree, carbamat de amoniu, apă, precum şi amoniac şi bioxid de carbon nereacţionat. Pentru a favoriza conversia carbamatului în uree, se foloseşte un exces de amoniac.

În procedeul DSM neîmbunătățit se folosește un raport de $NH_3 : CO_2$ de 4 : 1, cu recircularea gazelor nereacționate.
Carbamatul este eliminat din masa de reacție prin descompunere în amoniac și bioxid de carbon în două trepte: în prima treaptă, care decurge la 20 at, se descompune cea mai mare parte a carbamatului, gazele rezultate separîndu-se împreună cu cele nereacționate și fiind reintroduse în circuit. În cea de-a doua treaptă, care decurge la 4 at, are loc disocierea ultimelor urme de carbamat. Soluția de uree, rezultată după eliminarea carbamatului în treapta a doua, este concentrată prin evaporare pînă la 99%. Bioxidul de carbon și amoniacul nereacționate și substanțele rezultate din descompunerea carbamatului sînt recirculate în reactor, în moduri diferite, în funcție de procedeul ales. Comprimarea lor în amestec, așa cum rezultă din descompunerea carbamatului, datorită temperaturilor ridicate ale acestora, s-a dovedit a fi neeconomică. De aceea, o serie de procedee au mers pe separarea gazelor prin absorbție selectivă și reintroducerea lor în reactor separat. Dar și acest procedeu s-a dovedit a fi costisitor, așa încît o serie de procedee au abandonat ideea introducerii separate a celor două gaze, absorbindu-le în apă după descompunerea carbamatului în fiecare treaptă. În această situație se reface carbamatul care, sub forma unei soluții concentrate fierbinți, este reintrodus ca atare în reactor. Și acest procedeu a prezentat greutăți în exploatarea utilajelor și în special a pompelor. Un al doilea dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că prin introducerea apei de absorbție împreună cu carbamatul în reactor echilibrul uree-carbamat se deplasează în favoarea carbamatului, situație ce trebuie remediată prin folosirea unui exces de amoniac.
Procedeul DSM îmbunătățit a redus dezavantajele sistemului de recirculare a carbamatului prin suprimarea primei faze de descompunere a carbamatului și a întregii instalații de absorbție.
În noul procedeu, reacția de formare a ureei decurge la presiuni de 130—150 at și la temperaturi de 170—190°C, cu un raport molar $NH_3 : CO_2$ de 2,5 : 1.
Masa de reacție rezultată din reactor este trecută într-o coloană de evaporare confecționată din oțel inoxidabil, în care evaporarea are loc la presiunea de lucru a reactorului cu ajutorul unui curent de bioxid de carbon încălzit. În această situație carbamatul se disociază în bioxid de carbon și amoniac, gazele rezultate împreună cu cele nereacționate fiind introduse ca atare direct în reactor. Tot bioxidul de carbon necesar reacției se introduce în reactor prin coloana de evaporare, iar amoniacul se adaugă, de asemenea, la această fază. Soluția de uree rezultată din coloana de evaporare, conținînd mici cantități de carbamat, trece la treapta a doua de descompunere, care funcționează la 4 at. Soluția diluată de carbamat care rezultă prin absorbția gazelor rezultate din descompunerea carbamatului din treapta a doua este reintrodusă în reactor. Avantajul acestui procedeu constă în principal în renunțarea la pompele necesare trimiterii soluției fierbinți de carbamat în reactor, întrucît masa de reacție din reactor curge prin cădere liberă în evaporator, iar carbamatul se reintroduce în reactor sub forma celor doi componenți gazoși. Recircularea soluției de carbamat de la treapta a doua de descompunere reprezintă numai un sfert din cantitatea totală de carbamat ce trebuie reciclată.
Consumurile specifice pe tona de uree granulată prin procedeul DSM existent și cel îmbunătățit sînt următoarele:

	Procedeu existent	Procedeu îmbunătățit
Amoniac, t	0,57	0,57
Bioxid de carbon, t	0,77	0,77
Energie electrică, kWh	150	120
Abur, t 22 at	—	0,7
12 at	—	0,3
10 at	2,4	—
3,5 at	—	(−0,4)
Apă de răcire, m³	140	55

Din compararea consumurilor specifice rezultă o reducere a consumului de utilități. În afara acestora, prin noul procedeu, la o instalație cu o capacitate de producție de 300 t/zi investițiile se apreciază a fi mai reduse cu 10%. În prezent, capacitatea maximă de producție prin procedeul îmbunătățit este limitată la 400 t/zi din cauza coloanei de evaporare. Calitatea ureei prin procedeul îmbunătățit este identică cu cea rezultată prin vechiul procedeu.

În ultimul timp au fost date publicității noi detalii în legătură cu procedeul de fabricare a acidului sulfuric prin dublu contact, pus la punct de firma Bayer, al cărui principal avantaj este reducerea la o zecime a conținutului de bioxid de sulf din gazele reziduale. În prezent, prin noul procedeu funcționează patru instalații pentru fabricarea acidului sulfuric, care dispun de o capacitate de producție zilnică de 1 540 t. Două dintre aceste instalații sînt noi, iar celelalte două sînt instalații vechi modificate. Firma Lurgi, achiziționînd licența, a aplicat-o de asemenea într-o altă instalație.
Instalația de dublu contact este alcătuită în principal dintr-un convertizor format din patru compartimente, din care primele trei funcționează practic cu o singură unitate. Gazele provenite din arderea sulfului sau a piritelor, conținînd în medie 12% SO_2, sînt realizate cu ajutorul unor cuptoare rotative. Metoda de dublu contact nu este interesantă decît dacă convertizorul este alimentat cu un gaz conținînd minimum 9% bioxid de sulf. Investiția pentru o instalație de dublu contact este, pentru o aceeași capacitate, ceva mai mare decît pentru o instalație obișnuită, dar, datorită randamentelor superioare în acid, cheltuielile de producție pe tona de acid sulfuric sînt similare în ambele instalații.

Producția mondială de magneziu a crescut în anul 1963 cu 9,3% în comparație cu anul 1962, atingînd 145 200 t. Consumul pe cap de locuitor a atins în R. F. Germană 0,68 kg, în S.U.A. 0,30 kg, iar în Anglia 0,14 kg.

Acidul tereftalic obținut prin oxidarea paraxilenului nu avea pînă în prezent puritatea corespunzătoare pentru a putea fi utilizat la fabricarea fibrelor poliesterice ca atare și era esterificat cu alcool metilic pentru a fi purificat sub formă de dimetiltereftalat. În S.U.A., firma Amoco Chemicals Corp. a pus la punct în decurs de doi ani într-o instalație-pilot un procedeu pentru obținerea acidului tereftalic liber, de puritate corespunzătoare. În luna februarie 1965 a intrat în funcțiune o instalație industrială prin acest procedeu, cu o capacitate de 2 700 t/an. În luna septembrie 1965 a fost pusă în funcțiune la Chicago o altă instalație cu o capacitate de producție de circa 16 000 t/an acid tereftalic. Aceasta este prima instalație de acid tereftalic din S.U.A. care va avea o puritate corespunzătoare pentru fibre.

La Beaumont, Texas, Societatea Mobil Chemical Co. construiește cea mai mare uzină din lume de acid tereftalic, care a fost pusă în funcțiune la sfîrșitul anului 1965. Sectorul de cercetări al acestei firme a pus la punct un procedeu de purificare cu totul original la nivel semiindustrial, care permite obținerea unui acid tereftalic de 100% puritate. Societatea Mobil Chemical intenționează să devină prin noul procedeu cea mai mare producătoare de acid tereftalic pentru fibre poliesterice din S.U.A. Prin construirea acestor capacități și a celor realizate de firma Amoco, acidul tereftalic începe să se impună din ce în ce mai mult în fabricația fibrelor poliesterice în dauna dimetiltereftalatului, pentru care în perspectivă acidul tereftalic liber se întrevede a deveni un concurent important.

Instalațiile de electrodializă pentru desalinarea apei de mare au luat o extindere din ce în ce mai mare. Pînă acum în S.U.A. sînt în funcțiune peste 120 de asemenea instalații cu capacități variind între cîteva sute și 2 500 m³/zi. Dacă conținutul în săruri al apei de mare este de ordinul a 35 000 p.p.m., prin electrodializă conținutul de săruri al apei scade la 10 000—15 000 p.p.m.
Costul desalinării prin electrodializă variază de la 6,5 cenți/m³ la o instalație cu o capacitate de producție de 18 000m³/zi apă desalinată la 4 cenți/m³ la o instalație cu o capacitate de 36 000 m³/zi, pentru a reveni sub 2,5 cenți/m³ la o instalație cu o capacitate de producție de 180 000 m³/zi.

Producția totală de fibre sintetice și artificiale din Anglia a atins în anul 1964 aproape 400 000 t, marcînd o creștere de 35%, în comparație cu anul 1960. În perspectivă se prevede creșterea producției de fibre poliamidice la peste 150 000 t în următorii doi-trei ani, la fibrele poliesterice la 50 000 t și la cele acrilice la peste 50 000 t. Producția de fibre sintetice și artificiale în creștere a determinat și o creștere a consumului acestora în raport cu cele naturale. Din consumul total de fire și fibre al Angliei în anul 1964, 40% au reprezentat fibrele sintetice și artificiale 32% bumbacul și 28% lîna.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Viteza de urcare a bulelor într-un pat mobil gaz-solid. Pornind de la concepţia că un pat format din particule foarte mici, care este fluidizat de un gaz, reprezintă un sistem de două faze şi ascultă de legile generale ale curgerii, s-a stabilit viteza de urcare a bulelor de gaz din analiza dinamicii corpului solid înconjurător şi a forţelor care acţionează. Din consideraţii teoretice şi măsurarea presiunii rezultă că forţa care produce fenomenul de ascensiune a gazului este egală cu greutatea solidului deplasat în spaţiu. Procesului de deplasare a particulelor solide care înconjoară bulele i se poate aplica formula generală pentru rezistenţă. Această rezistenţă este, conform definiţiei, o rezistenţă pură de formă sau presiune, cu o valoare c_r (coeficient de rezistenţă) constantă, dependentă numai de formă.

Reuter, H. Chemie-Ing.-Tech., **37**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 062–1 066.

Un calorimetru diferenţial simplu pentru cercetarea cinetică a reacţiilor în soluţie între −140 şi +90°C. Termoanaliza diferenţială s-a dovedit deosebit de utilă pentru studiul reacţiilor combinaţiilor nestabile care pot fi realizate fotochimic la temperaturi scăzute. În acest scop a fost construit un calorimetru diferenţial, care poate fi, însă, utilizat pentru studiul caloric şi cinetic al tuturor reacţiilor în soluţii la temperaturi între −140 şi +90°C. La o căldură de reacţie de 20 kcal/mol mai pot fi identificate conversii ale 5.10^{-6} moli substanţă. Ca exemple au fost studiate diazotarea aminelor organice şi scindarea în azot şi fenol a sărurilor de diazoniu rezultate, la temperaturi între +20 şi +80°C, precum şi descompunerea pseudomonomoleculară a fotoperoxidului de fenan monomer în metanol, care începe la −20°C. Exemplele studiate dovedesc că cu ajutorul calorimetrului diferenţial se pot determina, printr-o singură operaţie, desfăşurarea constantelor de viteză şi entalpia totală a reacţiilor în soluţii omogene, într-un interval de temperatură stabilit prin alegerea vitezei de încălzire.

Koch, E. Chemie-Ing.-Tech., **37**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 004–1 010.

Diagramă entalpie — concentraţie pentru amestecuri etanol-acetat de etil. Pe baza datelor fizice şi termodinamice existente în literatură pentru etanol şi acetat de etil, s-a construit o diagramă a variaţiei entalpiei în funcţie de concentraţie pentru amestecuri binare etanol-acetat de etil la 760 mm col. Hg şi domeniul de temperaturi 0–250°C.

Krishnaiah, M. M., Pai, M. U. şi Sastri, S. R. S. Brit. Chem. Eng. **10**, nr. 10, oct. 1965, p. 703–705.

Distribuţia timpilor de permanenţă în fluidele în mişcare laminară. Se discută calculul, pe baza profilurilor de viteză, al funcţiei de distribuţie a timpilor de permanenţă pentru fluidele în mişcare staţionară, ilustrîndu-se discuţia cu caracter general cu exemplificarea unor cazuri particulare privind aplicaţiile tehnice posibile (un strat de lichid pe o suprafaţă plană nedefinită, o conductă cu secţiune circulară, o conductă cu secţiune eliptică, o conductă cu secţiune inelară).

Foraboschi, P. şi Vaccari, A. Ing. Chim. Ital. (Milano), **1**, nr. 5, sept-.oct. 1965, p. 144–149.

Transmisia de căldură prin pereţii şi fundul vaselor cu agitatoare. S-au dedus relaţii care permit exprimarea cantitativă a dependenţelor dintre intensitatea agitării şi forma geometrică a vasului de reacţie. S-a stabilit că valoarea coeficientului de transmitere termică prin pereţii vasului, la $R_e = 5.10^1$ este de circa două ori şi jumătate mai mare decît cea pentru fundul vasului. Cantitatea de căldură transmisă prin fundul vasului este de circa 10–15% din căldura totală. Variaţiile care pot interveni în dimensionarea vaselor de agitare în limitele uzuale de construire a acestora influenţează într-o mică măsură raporturile stabilite de transferul termic.

Kupcik, F. Chem. Prûmysl, **15/40**, nr. 8, aug. 1965, p. 465–469.

Încălzirea directă a unui strat turbulent cu ajutorul curentului electric. Folosirea stratului turbulent ca rezistenţă electrică duce la eliminarea unui corp încălzitor separat; stratul turbulent poate fi încălzit direct cu ajutorul curentului electric, iar temperatura lui, reglată după voie.

Au fost efectuate o serie de încercări pe o aparatură de laborator. Rezultatele obţinute au permis stabilirea unei relaţii pentru calcularea timpului necesar pentru o încălzire periodică a stratului turbulent, precum şi a unei relaţii pentru stabilirea temperaturii maxime a unui asemenea strat care este atinsă într-un proces. Totodată a fost cercetată influenţa diferiţilor parametri asupra conductibilităţii electrice a stratului turbulent. De asemenea, a fost elaborată o metodă nouă pentru determinarea vitezei critice a unui strat turbulent.

Ciborovoski, I. şi Paderevoski, M. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 19, sept. 1965, p. 539–545.

Aparat de descompunere în aer liber pentru obţinerea aluminei după procedeul Bayer. Cristalizarea hidroxidului de aluminiu din leşii are loc, după procedeul Bayer, în recipiente cu agitator, aşa-numite aparate de descompunere, care în mod obişnuit sînt instalate în clădiri.

Au fost construite agregate în aer liber care au dat rezultate satisfăcătoare, realizîndu-se totodată apreciabile economii de construcţii şi de timp. Se indică parametrii unui asemenea agregat industrial. Izolarea s-a făcut cu un strat de vată de sticlă de 130 mm, aplicat pe o tablă de 10 mm grosime. Încercările efectuate au arătat, însă, că folosirea unor pereţi dubli de tablă cu aer între ei poate mări apreciabil viteza de răcire.

Importante pentru desfăşurarea răcirii sînt temperatura aerului exterior şi viteza de străbatere a aerului printre pereţi. După o durată de funcţionare de 18 luni, cristalele depuse nu sînt mai groase decît cele depuse la o izolare completă, în schimb se pot îndepărta mai uşor.

La un conţinut ridicat de substanţe organice în leşiile de aluminat, separarea hidroxidului de aluminiu creşte foarte puţin cu creşterea vitezei de răcire. De-abia la temperaturi ale aerului sub punctul de congelare şi printr-o răcire extrem de rapidă a sistemului se poate realiza o accelerare sensibilă a descompunerii, bazată, probabil, pe formarea spontană a unor germeni de cristalizare.

Schmutzler, G. şi Wiesner, W. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 9, sept. 1965, p. 546–548.

Transferul de căldură în curgerea în două faze a amestecurilor gaz-lichid. În cadrul unui studiu mai vast asupra aspectelor hidrodinamice ale transferului de căldură în două faze, s-a cercetat transferul de căldură în curgerea în două faze a amestecurilor gaz-lichid. S-a lucrat cu amestecuri aer-apă şi aer-etilenglicol, într-un sistem de circulaţie forţată, la raporturi gaz-lichid mici. Ca aparatură s-a folosit un tub de bronz încălzit electric. Rezultatele obţinute au arătat că dependenţa coeficientului de transfer de căldură în două faze de viteza de curgere şi de raportul gaz-lichid este mică, mai mică decît la raporturi gaz-lichid mari, în cazul curgerii inelare. Datorită diferenţelor în comportare ale transferului de căldură la raporturi gaz-lichid mari şi mici trebuie

să se folosească diferite relații de transfer de căldură în aceste domenii. Creșterea vitezelor de transfer devine semnificativă cînd se introduce gaz în lichidul care curge.

Kudirka, A. A., Grosh, R. J. și Mc. Fadden, P. W. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, nr. 3, aug. 1965, p. 339–344.

Alegerea procedeului de măcinare. După unele considerații teoretice generale asupra relațiilor dintre energia de măcinare și variația gradului de dispersie și dintre viteza de măcinare și gradul de umplere a morilor, se examinează aspectele pozitive și negative ale măcinării uscate și umede.

În primul caz se discută efectul uscării prealabile a materialelor, dezvoltarea căldurii în cursul procesului de măcinare, posibilitatea evitării prăfuirii. În cazul măcinării umede se arată că viteza de măcinare este considerabil mărită și gradul de dispersie final al materialului este ridicat. Se examinează problema vitezei de măcinare în funcție de concentrația materialului solid și variația viscozității masei în cursul procesului.

Smith, E. A. Manuf. Chem., **36**, nr. 8, aug. 1965, p. 28–29.

Caracteristicile și proiectarea unei coloane de distilare în echicurent. Aplicarea curgerii în echicurent a două faze fluide, servind drept mediu de contact pentru separarea componentelor unui amestec, a folosit pentru construirea unui nou tip de coloană de distilare. Experimentările au fost efectuate la scară de laborator asupra unui amestec de apă-apă grea, în prezența vaporilor acestora; ele au dovedit o mare eficacitate a coloanei. Se dau schemele constructive detaliate ale aparatului.

Angelino, G. C., Brigoli, B. și Silvestri, M. Energia nucl. (Milano), **12**, nr. 7, iul. 1965, p. 353–364.

Cercetări asupra distribuției de solid în hidrocicloane efectuate cu ajutorul radioscopiei radioactive. S-a folosit metoda izotopilor radioactivi pentru măsurarea distribuției materialelor solide în hidrocicloane, în vederea lămuririi procesului de separare a solidelor.

Procesul de hidrociclonare a fost urmărit, într-o instalație construită special în acest scop, cu ajutorul radiațiilor γ obținute de la o sondă cu cesiu de un milicurie. Datele obținute, care au permis trasarea diagramelor de repartiție a materialului solid în hidrocicloane au o aplicabilitate practică imediată pentru proiectarea și construirea instalațiilor de hidrociclonare.

Hundertmark, A. Erzmetall, **18**, nr. 8, aug. 1965, p. 403–412.

Generatoare de reflux intermediare corectează fracționarea

Niedzwiecki, J. L. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 8, aug. 1965, p. 79–82

Anomalii în mișcarea turbulentă a lichidelor vîscoelastice

Astarita, G., Nicodemo, L. și Apuzzo, G. Ing. Chim., Ital., (Milano) **1**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 137–143.

Proiectarea pe model a instalațiilor chimice și aplicarea ei în practică pentru pregătirea montării și instruirea personalului

Deutloff, E., Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 10, oct. 1965, p. 610–612.

CHIMIE FIZICĂ

Proprietățile optice și spectrale ale oxizilor pămînturilor rare în sticle anorganice. După adăugarea diferiților oxizi de pămînturi rare în compoziția unei sticle obișnuite, s-au măsurat indicele de refracție și dispersia medie a sticlelor respective, 25 $Na_2O.4PR_2O_3.71SiO_2$. De asemenea au fost determinate densitatea sticlei și, de aici, volumul molar și refracția molară. Legea schimbării proprietăților sticlelor conținînd oxizi de pămînturi rare este discutată în lumina structurii atomice a lantanidelor. Proprietățile oxizilor pămînturilor rare în stare cristalină sînt comparate cu cele ale oxizilor pămînturilor rare în cristale de silicați și sticle, în special în privința indicelui de refracție.

De asemenea, au fost efectuate și interpretate spectrele de absorbție ale unor ioni de pămînturi rare în sticle. Influența sticlei de bază asupra ionilor activați a fost determinată și explicată în lumina concepției cîmpului liganzilor. În continuare au fost efectuate spectrele de luminiscență ale unor sticle activate cu ioni de pămînturi rare. Rezultate experimentale au arătat că procesul de tranziție și probabilitatea de tranziție prin diferite niveluri de energie sînt influențate de sticla de bază. Se consideră că adsorbția bună a sticlei la circa 350 mμ contribuie în oarecare măsură la transferul de energie.

Kan, F., Jeung, C. și Chai, Y. Sci. Sinica, **14**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 157–1 170.

Analiza fizico-chimică a sistemelor binare lichide ale aminelor. I. Sistemele difenilamină-amine. Se redau rezultatele analizei fizico-chimice a unor sisteme binare formate dintr-un amestec de două amine, componenta principală în toate aceste sisteme fiind difenilamina, substanță cu evidente proprietăți donoare de protoni.

Astfel, s-au măsurat la 25, 50 și 75°C viscozitatea, conductibilitatea electrică, constanta dielectrică și densitatea sistemelor formate din difenilamină cu etilendiamină, trietilamină, piridină și dietilanilină.

Toate aceste sisteme, cu excepția celui cu dietilanilină, formează, după măsurătorile efectuate, combinații cu o compoziție echimoleculară.

În ceea ce privește reactivitatea celei de-a doua componente față de difenilamină, s-a stabilit că aceasta crește în ordinea piridină, trietilamină, etilendiamină.

Sistemele formate din difenilamină cu trietilamină și piridină dau naștere la produse de adiție care suferă o disociație electrolitică.

Fialkov, I. I., Civiruk, O. V. și Kudra, O. K. J. Obșc. Him., **35**, nr. 9, sept. 1965, p. 1 520.

Chemiluminiscența luminolului la reacția peroxidului de hidrogen cu trietilentetraamină în prezența sărurilor de fier sau de mangan. Se măsoară chemiluminiscența luminolului (hidrazida acidului 3-aminoftalic) la reacția peroxidului de oxigen cu trietilentetraamină, în prezența fierului sau manganului: *p*H-ul optim este 8–11. Intensitatea inițială este proporțională cu concentrația luminolului în intervalul 10^{-7}–10^{-3} moli și cu sarea metalului în intervalul 10^{-8}–10^{-5} moli. Concentrația trietilentetraaminei are o influență redusă. Chemiluminiscența se desfășoară în regim nestaționar, scăzînd mai repede decît concentrația componentelor.

Babko, A. K. și Kalinicenko, I. E. Ukr. Him. J., **31**, nr. 9, sept. 1965, p. 948–953.

Dependența parametrilor benzilor de absorbție în infraroșu de viscozitate. S-au studiat benzile de absorbție în infraroșu ale hexadeuterobenzenului (C_6D_6) în soluție de stiren. În cursul procesului de polimerizare, viscozitatea soluției a crescut de la 0,8 la 200 cP. Lărgimea benzilor de absorbție în infraroșu (la 2 290 cm^{-1}) este o funcție liniară de mărimea −1 pe întregul domeniu de viscozitate cercetat.

Andreeva, T. L. și Malișev, V. I. Opt. Spektroskopiia, **19**, nr. 2, aug. 1965, p. 213–216.

Măsurarea proprietăților dielectrice și a expansiunii termice a polimerilor de la temperatura ambiantă la temperatura heliului lichid. Se descrie o celulă dilatometrică și dielectrică combinată cu trei terminații pentru măsurarea expansiunii termice și a proprietăților dielectrice ale polimerilor înalți sau ale altor solide pînă la temperatura heliului lichid. Se dau rezultate preliminare pentru silice și pentru poli *d,l*-propilenoxid. Intervalul de frecvențe de la 50 la 10 Hz și rezolvarea, la 1 kHz, de $1 \cdot 10^{-6}$ pF în capacitanță și $1 \cdot 10^{-6}$ la factorul de disipare sînt determinate de caracteristicile punții de capacitanță folosite.

McCammon, R. D. și Work, R. N. Rev. Sci. Instr., **36**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 169–1 173.

Funcția de stare a energiei interfaciale. II. Relații între mărimile de bază ale energiei interfaciale la valori mici și mari ale energiei. În continuarea cercetărilor anterioare privind valorile mici ale tensiunii superficiale a corpurilor solide și lichide și ale tensiunii interfaciale

solid-lichid, se arată că este posibilă calcularea tensiunii superficiale a unei substanţe solide, cunoscînd tensiunea superficială a lichidului şi unghiul-limită între corpul solid şi lichidul respectiv. Curbele teoretice se compară cu datele experimentale. În domeniul energiilor mari, ecuaţia de stare, care leagă mărimile de bază ale energiei interfaciale, poate fi descrisă printr-o expresie aditivă. Ca exemplu se discută relaţia între adezivitate şi travaliul de adeziune.

Driedger, O., Neumann, A. W. şi Sell, P. J. Kolloid. Z., **204**, nr. 1–2, iul.-aug. 1965, p. 101–105.

Echilibrul de fază vapori-lichid în sistemul benzen — acid acetic şi *n*-heptan — acid acetic la 20°C

Werner, G. J. Prakt. Chem., **4**, **29**, nr. 1–2, iul. 1965, p. 26–35.

Unele proprietăţi fizice ale etilenaminelor

Narsimhan, G. Chem. Process Eng., **46**, nr. 9, sept. 1965, p. 498–500.

Topirea şi structura cristalelor

Ubbelohde, A. R. Angew. Chem., 77, nr. 14, iul. 1965, p. 614–618.

CATALIZĂ

Desorbţia olefinelor de pe catalizatori de silice-alumină. Se studiază desorbţia propilenei şi 1-butenei de pe catalizatori de silice-alumină cu 13% alumină (390 m^2/g) şi alumină (200 m^2/g). Energia de activare pentru desorbţia 1-butenei este de 10 kcal/mol pentru adsorbţia fizică şi 13–18 kcal/mol pentru chemisorbţie. În cazul catalizatorilor silice-alumină, compoziţia produselor de desorbţie ale 1-butenei variază cu temperatura de desorbţie, cantitatea de 1-butenă scăzînd la 9–40% în cazul desorbţiei la −30°C, în timp ce pe alumină nu au loc polimerizări sau cracări. Pe silice-alumină are loc formarea de parafine prin transfer de hidrură, proces a cărui energie de activare scade de la 27 la 17 kcal/mol cu creşterea numărului de atomi de carbon ai produsului.

Kubokawa, Y. J. Phys. Chem. **69**, nr. 8, aug. 1965, p. 2 676–2 679.

Schimb izotopic de oxigen pe filme de argint. În scopul determinării caracterului legăturii dintre oxigenul absorbit şi suprafaţa metalului, se măsoară schimbul izotopic dintre oxigenul absorbit şi cel în fază gazoasă, în prezenţă de filme cu 99,99% argint, cu diferite moduri de tratare. Viteza iniţială de schimb izotopic al oxigenului absorbit cu cel din fază gazoasă ($k = 3{,}7 \cdot 10^{-13}$ mol/s.cm^2 la 250°C) este aproximativ aceeaşi cu cea a schimbului izotopic homomolecular ($3{,}1–3{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/s.cm^2 la 250°C), cu energii de activare de 29–31 kcal/mol, indicînd că ambele reacţii decurg prin acelaşi mecanism, şi anume adsorbţie-desorbţie.

Boreskov, G. K., Hasin, A. V. şi Starostina, T. S. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **164**, nr. 3, sept. 1965, p. 606–609.

Cercetarea activităţii unor catalizatori în procesul de clorurare a fenolului la pentaclorfenol. S-a cercetat influenţa unor catalizatori (clorura de aluminiu, clorura de antimoniu şi clorura ferică anhidră) asupra vitezei procesului de clorurare a fenolului la pentaclorfenol. Cel mai indicat catalizator este clorura ferică anhidră în cantitate de 0,1%, ducînd la randamente de clorurare de 80–83%, care se obţin la un grad de clorurare de 4,78.

Ropuszynski, S., Plucinski, J. şi Matyschok, H. Przemysl Chem., **44**, nr. 8, aug. 1965, p. 431–435.

Aspecte cuantice în cataliză

Mardaşev, I. S. J. Fiz. Him., **39**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 817–1 822.

CINETICĂ

Sinteza izoprenului din propilenă. Cinetica dimerizării propilenei. Reacţia de dimerizare a propilenei în prezenţa trialchilaluminiului la 190°C este aproximativ de ordinul I faţă de propilenă, cu o energie de activare de circa 14 kcal/mol. Viteza iniţială este aproximativ proporţională cu concentraţia de iniţiator (la $0{,}407 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} la 0,066 mol/l, $2{,}93 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} la 0,396 mol/l) şi creşte cu temperatura de la $0{,}229 \cdot 10^{-2}$ la 150°C la $3{,}16 \cdot 10^{-2}$ la 230°C (R_3Al = 0,165 mol/l). Constanta de viteză a reacţiei tripropilaluminiului cu propilena creşte de la $0{,}694 \cdot 10^{-2}$ mol/l. min la 150°C la 9,58. mol/l.min la 230°C.

Feldblium, V. S., Miasnikova, L. D., Kutin, A. M., Krinkov, S. I. şi Farberov, M. I. Neftehimiia, **5**, nr. 4, aug. 1965, p. 493–497.

Cinetica şi mecanismul oxidării în fază lichidă a diizopropilmercurului. Studiul oxidării diizopropilmercurului a fost efectuat în soluţie de *n*-nonan, acesta avînd un punct de fierbere ridicat şi fiind extrem de inert. Prin oxidarea acestei combinaţii organice a mercurului se obţine o serie de produse solide, lichide şi gazoase ca, de exemplu: mercur, izopropilat de izopropilmercur, hidroxid de izopropilmercur, acetonă, alcool izopropilic, propenă şi propan, ultimele două în cantităţi foarte mici. S-a stabilit că izopropilatul de izopropilmercur se obţine cu randamente maxime, acesta influenţînd de altfel şi formarea celorlalte produse de oxidare.

Studiul cinetic al reacţiei a arătat că aceasta este de ordinul zero în raport cu oxigenul şi de ordinul 3/2 în raport cu compusul organo-mercuric, energia de activare a procesului fiind de 20 kcal/mol. Reacţia are loc după un mecanism radicalic înlănţuit, ceea ce a fost arătat prin inhibarea aproape completă a procesului de oxidare în prezenţă de *p*-oxidifenilamină.

Se discută de asemenea caracterul şi importanţa reacţiilor secundare care au loc la oxidarea diizopropilmercurului.

Alexandrov, I. A., Drujkov, O. N., Jiltov, S. F. şi Razuvaev, G. A. J. Obşc. Him., **35**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 440–1 447.

Efectul spaţiului mort asupra cineticii reacţiilor gazoase de descompunere. Se analizează teoretic desfăşurarea unei reacţii de descompunere în fază gazoasă într-un sistem cu spaţiu mort. Rezultatele se exprimă cel mai bine printr-o reprezentare în raport cu timpul a funcţiei corespunzătoare (pentru ordinul de reacţie): $(P\infty - P)/(q - 1)$, în care $P\infty$ este presiunea finală, P — presiunea într-un moment şi q — numărul de molecule de produs formate dintr-o moleculă de reactant. Dacă ordinul de reacţie este corect ales, o astfel de curbă va fi liniară pe cea mai mare parte a desfăşurării reacţiei. Spre deosebire de aceasta, o funcţie asemănătoare cu timpul $(qP_0 - P)/(q - 1)$, în care P_0 este presiunea iniţială, va varia în mod marcat neliniar. Curba timp $- P_r$ (P_r fiind presiunea actuală a reactantului în fiecare moment) este aproape liniară, dar nu prezintă avantaje faţă de relaţia mai simplă redată mai sus. Rezultate experimentale pentru descompunerea termică a $CF_2H–CH_2–SiF_3$ şi $CH_3–CClF_2$ confirmă aceste considerente teoretice.

Robinson, P. J. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 512, aug. 1965, p. 1 655–1 663.

Cinetica şi mecanismul descompunerii termice a ditionitului de sodiu în soluţie apoasă. Descompunerea termică a ditionitului de sodiu în soluţie apoasă a fost studiată în domeniul de pH = 4,8–7,0 şi la concentraţii de ditionit de $5{,}5 \cdot 10^{-3} - 11{,}5 \cdot 10^{-3}$ moli. Datele asupra vitezei reacţiei au fost culese la 60, 70 şi 80°C, atît pentru sisteme tamponate, cît şi pentru cele netamponate. Viteza de reacţie la timpul zero este de ordinul 3/2 în raport cu concentraţia de ioni de ditionit şi de ordinul 1/2 în raport cu concentraţia de ioni de hidrogen: $r_{ind.} = k_c \left[S_2O_4^{-2}\right]_r^{3/2} \cdot \left[H^+\right]^{1/2}$, unde $\left[S_2O_4^{-2}\right]_r$ este concentraţia totală a speciilor din sistem capabile să reducă albastrul de molibden la titrare în mediu bazic. Analiza datelor cu ajutorul ecuaţiei lui Arrhenius arată că factorul de frecvenţă $k_c = 1{,}3 \cdot 10^8 e^{-12{,}00/TR}$ l/mol.s. După timpul zero, în care concentraţia în ditionit descreşte uşor, urmează o creştere bruscă a vitezei de descompunere, care, exponenţiată în funcţie de timp, sugerează un proces de catene ramificate degenerat sau autocatalitic.

Rinker, R., Lynn, S., Mason, D. M. şi Corcoran, W. H. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, nr. 3, aug. 1965, p. 282–288.

CHIMIE ANORGANICĂ

Oxozincaţii metalelor alcaline. S-au studiat obţinerea şi structura oxozincaţilor alcalini cu scopul de a stabili analogia de compoziţie şi de structură cu mercuraţii de acest tip şi de a verifica aplicabilitatea principiilor structurale, descoperite de Scholder la $BaZnO_2$ şi $SrZnO_2$, în cazul compuşilor menţionaţi.
Compuşii $Na_2Zn_2O_3$ şi K_2ZnO_2 au fost obţinuţi prin încălzirea amestecurilor corespunzătoare de oxizi la 400—450°C. Se descriu metodele de cercetare a structurii compuşilor sintetizaţi şi se prezintă valorile constantelor cristaline şi structurale astfel obţinute.

Vielhaber, E. şi Hoppe, R. Z. Anorg. Allgem. Chem., **338**, nr. 3—4, aug. 1965, p. 209—221.

Descompunerea termică a carbonililor de cobalt în fază lichidă. Studiul descompunerii carbonililor de cobalt în fază lichidă prezintă o deosebită importanţă pentru sinteza oxo, în care aceştia îndeplinesc rolul de catalizator, recuperarea cobaltului bazîndu-se pe separarea lui din produsele de reacţie sub formă de metal.
Stabilind principiile şi mecanismul descompunerii, se arată că reacţia are loc preferenţial la suprafaţa cobaltului metalic, astfel încît în absenţa unor astfel de centre iniţiale, atît în masa lichidului cît şi pe pereţii vasului de reacţie, perioada de inducţie poate fi foarte mare.
Viteza de descompunere a carbonililor de cobalt descreşte sensibil cu gradul de avansare al reacţiei. Astfel la 160—200°C şi o presiune parţială de oxid de carbon de 0,5 atm, după aproximativ 30 min, concentraţia reziduală de cobalt solubil sub formă de carbonil atinge 0,001—0,005%, fără să mai scadă ulterior.
Studiul a fost efectuat într-o aparatură cu funcţionare discontinuă, iar datele au fost verificate într-o instalaţie continuă.

Krinkin, D. P. şi Rudkovski, D. M. J. Prikl. Him., **38**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 670—1 677.

Complecşii ionici perfluoralchilaţi ai cobaltului

Treichel, P. M. şi Werber, G. Inorg. Chem., **4**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 098—1 102.

Complecşi de cupru (II) ai acidului *d*-glucosaminic, II.

Gergely, A. şi Szarvas, P. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, nr. 3, 1965, p. 203—218.

Obţinerea hidroxizilor de aluminiu şi studiul proprietăţilor roentgenografice şi catalitice ale oxizilor respectivi

Steinike, U. Z. Anorg. Allgem. Chem., **338**, nr. 1—2, iul. 1965, p. 78—89.

Interacţiunea sulfaţilor de potasiu, calciu şi bariu

Finkelstein, N. A. Bergman, A. G. şi Nagornîi, J. Neorgan. Him., **10**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 890—1 894.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Influenţa condiţiilor de creştere asupra unor proprietăţi ale peliculelor epitaxiale de germaniu. S-au cercetat condiţiile de obţinere a unor pelicule epitaxiale de germaniu prin procedeul din iodură. S-a stabilit că, o dată cu creşterea temperaturii, creşte rolul disproporţionării omogene a GeJ_2 în faza gazoasă, ceea ce atrage după sine o modificare a structurii peliculelor epitaxiale, în unele cazuri apărînd defecte de structură. Se propune schema unui mecanism de formare a structurilor deformate. Morfologia peliculelor epitaxiale este strîns legată de structura intensă a acestora. Obţinerea unor depuneri netede se poate realiza prin reducerea densităţii dislocaţiilor şi prin mărirea uniformităţii distribuţiei lor în pelicule.

Dorfman, V. F., Belekoni, M. S., Krasnova, G. F. şi Tolkaceva, G. N. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 016—1 020.

Studiul aliajelor semiconductoare de tipul $CuGaSe_2$—Ga_2Se_3. Cercetarea sistemelor formate de fazele tetraedrice, care conţin în reţea «defecte» structurale (Ga_2Se_3, In_2Te_3), şi de compuşii cu structura sfaleritului sau calcopiritei prezintă un interes deosebit pentru noile aplicaţii din tehnica semiconductoarelor.
Prin metoda roentgenografică şi metoda microdurităţii au fost studiate aliajele semiconductoare din sistemul $CuGaSe_2$ — Ga_2Se_3, în care s-au observat domenii apreciabile de soluţii solide. Natura eterogenităţii lor a fost lămurită. S-au observat efecte anormale pe debyegrama Ga_2Se_3 şi a aliajelor sale, legate de ordonarea cationilor şi defectelor cationice în reţeaua cristalină a acestor aliaje.

Palatnik, L. S., Belova, E. K., Atroşcenko, L. U. şi Komnik, I. F. Kristallografiia, **10**, nr. 4, iul.-aug.-1965, p. 474—479.

Solubilitatea şi comportarea electrică a zincului, sulfului, seleniului şi telurului în fosfura de galiu. S-a folosit tehnica gradientului termic pentru creşterea cristalelor de GaP la circa 1 040°C din soluţii de galiu dotate cu zinc, sulf, seleniu sau telur. S-a stabilit că solubilitatea impurităţilor donoare solide variază liniar cu concentraţia lor în topitură la niveluri de dotare scăzute şi proporţional cu rădăcina pătrată a concentraţiei la niveluri de dotare mai ridicate.

Trumbore, F. A., White, H. G., Kowalchik, M., Logan, R. A. şi Luke, C. L. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 8, aug. 1965, p. 782—787.

Creşterea cristalelor de corindon în vid după procedeul Ceohralski

Somov, A. I., Skorobogatov, B. S., Kurilo, I. P. şi Cernîi, O. V. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 7, iul., 1965, p. 1 049—1 050.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Indicaţii pentru dezvoltarea procesului de preparare a leşiilor sulfitice. După ce sînt indicate inconvenientele legate de folosirea turnurilor Jenssen şi Barker la obţinerea leşiilor sulfitice (soluţii acide de bisulfit de calciu) necesare extragerii celulozei din lemn, sînt prezentate pe scurt principiile funcţionării a două aparaturi noi, şi anume adsorberul cu contact turbulent şi adsorberul cu pat fluidizat în trei faze, pentru obţinerea leşiilor sulfitice din lapte de var, respectiv din calcar.
Sînt examinate în special unele probleme chimice, fluodinamice şi termice privind prepararea leşiilor sulfitice în adsorberul cu pat fluidizat în trei faze.

Massimilla, L. şi Volpicelli, G. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 073—1 077.

Fabricarea amoniacului. Se subliniază importanţa amoniacului pentru economia mondială şi se analizează diferitele metode şi procedee de fabricare adoptate în diferite ţări.
Ultimii douăzeci de ani au înregistrat schimbări în metodele de obţinere a acestui produs, nu atît în ceea ce priveşte sinteza propriu-zisă, cît în privinţa celor de producere a hidrogenului şi azotului.
Astfel, dacă pînă în 1940 sursa principală pentru hidrogen a fost cărbunele, în ultimii ani procedeul de obţinere a acestui gaz din gazele naturale sau de rafinărie a luat o dezvoltare din ce în ce mai mare. La aceasta trebuie adăugată şi metoda mai recentă de obţinere a hidrogenului din hidrocarburi lichide, prin oxidarea lor parţială.
În ceea ce priveşte metodele de sinteză propriu-zise, acestea, în număr destul de mare, se deosebesc prin presiune, temperatură şi procedeele tehnologice. Printre cele descrise se numără procedeele Chemico, SBA, OSAG, Kellogg, Topsoe, Uhde, Lummus, ICI, Casale etc.
Un capitol special este consacrat preparării catalizatorului de fier cu diferiţi promotori (K_2O, CaO, Al_2O_3, MgO şi SiO_2) şi influenţei condiţiilor de reducere a oxidului de fier asupra vieţii şi activităţii acestuia.
Găsirea unui catalizator care să permită o scădere substanţială a presiunii de lucru, astfel încît să nu fie necesară o comprimare intermediară a gazelor între cele două faze (gazificare şi sinteză) rămîne o problemă deschisă, care ar contribui substanţial la scăderea preţului de cost al acestui important produs al industriei chimice.

Allen, J. B. Chem. Process Eng., **46**, nr. 9, sept. 1965, p. 473—484.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Procesele de coagulare la fabricarea superfosfatului. S-a studiat experimental influenţa dimensiunilor particulelor asupra formării unor învelişuri de cristale de $CaSO_4$ pe granulele de apatită şi s-a determinat valoarea potenţialului electrocinetic al apatitei şi al celorlalte minerale prezente în pulpa de superfosfat. S-a constatat că ecranarea granulelor de apatită de către cristalele de $CaSO_4$ din pulpă, care frînează reacţia de descompunere a apatitei, constituie o consecinţă a procesului de coagulare sub acţiunea forţelor de atracţie Van der Waals la scăderea barierei energetice. Învelişurile sînt formate din cristale cu dimensiuni de 10—15 μ. Cristalele cu diametrul mai mare de 30—40 μ nu aderă la suprafaţa granulelor de apatită şi nu formează învelişuri de pulpă.

Pozin, M. E., Kopîlev, B. A., Efremov, I. F., Varşavski, V. I. şi Markovici, A. S. Kolloidn. J., **27**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 593—597.

Evaluarea agrochimică a noilor tipuri de îngrăşăminte complexe

Peterburgski, A. V. J. Vses. Him. Obscestva im D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 392—399.

ELECTROCHIMIE

Contribuţii la teoria acumulatoarelor cu plumb. În afara reacţiilor clasice cunoscute care au loc pe suprafaţa electrozilor de plumb în soluţii de acid sulfuric diluat, au fost identificate două procese noi, şi anume: *a*) reacţia de formare a ionilor de plumb în porii stratului de bioxid de plumb, în urma solubilizării plumbului metalic, ducînd la formarea bioxidului de plumb, la un potenţial de + 1,6 V; *b*) formarea plumbului metalic din ioni de plumb aflaţi în soluţie, după trecerea bioxidului de plumb în sulfat, în urma reducerii catodice la un potenţial de echilibru de −0,12 V.
Ambele reacţii prezintă interes practic în vederea măririi capacităţii electrozilor, ele contribuind la creşterea suprafeţei active a plumbului.

Ragheb, A., Machu, W., şi Boctor, W. H. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 8, aug. 1965, p. 676—681.

Obţinerea iodului lichid ca produs de oxidare anodică a iodurii. În sistemul $J^- - J_3^-$, la temperaturi situate cu 60°C şi mai mult sub punctul de topire al iodului, formarea unei pelicule anodice solide de iod precede degajarea la electrod a iodului lichid. La temperatura de 80°C iodul lichid poate exista pe electrod un timp nelimitat. S-a elaborat teoria procesului.

Gohstein, A. I. Elektrohimiia, **1**, nr. 8, aug. 1965, p. 906—909.

Comportarea electrochimică a peliculelor oxidice crescute pe siliciu

Collins, F. C. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 8, aug. 1965, p. 786—791.

Reducerea electrochimică a butindiolului −1,4 pe electrod de platină cu rol de catalizator

Ţintevici, V. M., Homcenko, G. P. şi Vovcenko, G. D. Elektrohimiia, **1**, nr. 8, aug. 1965, p. 928—932.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Studiul roentgenografic şi de spectroscopie IR al tetrahidraţilor perrenaţilor de lantan şi de ytriu. În literatură există foarte puţine date despre perrenaţii elementelor pămînturilor rare, fiind semnalaţi numai perrenaţii de tipul $Nd(ReO_4)_3$, $La(ReO_4)_3 \cdot 3H_2O$ şi $La(ReO_4)_3 \cdot 2H_2O$. În cadrul cercetărilor efectuate, s-au determinat singoniile şi grupele spaţiale ale cristalelor tetrahidraţilor perrenaţilor de lantan şi ytriu.
Cercetările au confirmat ipoteza prezenţei a trei tipuri de structuri în seria acestor compuşi. S-au determinat parametrii celulelor elementare şi s-au obţinut spectrele de absorbţie IR ale acestor perrenaţi. S-a stabilit că tetrahidratul perrenatului de praseodim cristalizează din soluţii în aceleaşi condiţii atît în singonia monoclinică, cît şi în cea rombică.

Ivanov, V. I., Verfolomeev, M. B., Petrov, K. I., Pervîh V. G. şi Pliuşcev, V. E. Kristallografia, **10**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 509—514.

Extragerea zincului şi plumbului din zgurele de la topirea plumbului prin distilare în vid. S-a constatat că, la prelucrarea prin distilare în vid a zgurelor de la topirea plumbului, gradul de trecere a plumbului, zincului şi a celorlalte componente volatile în fază gazoasă depinde în mare măsură de compoziţia zgurei şi de gradul de separare a acesteia de mată. Se dau schemele instalaţiei de laborator şi pilot pentru distilarea produselor volatile din zgure şi se descriu condiţiile de lucru optime stabilite. Procedeul necesită o aparatură simplă şi este de mare eficacitate.

Nesterov, V. N., Ţeft, A. L. şi Isakova, P. A. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 8, aug. 1965, p. 26—30.

Solubilizarea în autoclave a sulfurii de cupru. Solubilizarea sulfurii de cupru la temperaturi ridicate şi sub presiune de oxigen are loc cu formarea ca produs intermediar a monosulfurii de cupru. Reacţiile principale se desfăşoară succesiv, şi anume:

$$Cu_2S + 0{,}5\,O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuS + CuSO_4 + H_2O$$
$$CuS + 2O_2 \rightarrow CuSO_4$$

La temperaturi sub 130°C dizolvarea se opreşte practic la faza de formare a monosulfurii. Creşterea temperaturii accelerează procesul, fără a modifica chimismul acestuia.

Ciugaev, L. V. Izv. Vîşşih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetn. Met., **8**, nr. 4 1965, p. 54—57.

Alegerea celei mai raţionale scheme de prelucrare a nămolurilor de la rafinarea electrolitică a cuprului

Savin, V. M. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 8, aug. 1965, p. 30—38.

CHIMIE ORGANICĂ

Obţinerea clorfenolilor prin hidroliza policlorbenzenilor la presiune normală. S-au cercetat condiţiile hidrolizei alcaline a policlorbenzenilor în mediu de etilenglicol la presiune atmosferică. Hidroliza clorbenzenului a dat rezultate negative, diclorbenzenii reacţionează numai parţial, în schimb randamente ridicate se obţin în urma hidrolizei derivaţilor cu un grad de clorurare mai ridicat ai benzenului. Din 1,2,4-triclorbenzen se obţine 2,5-diclorfenol, cu randament de 76%; din 1,2,4,5-tetraclorbenzen rezultă 2,4,5-triclorfenol cu randament de 86% şi din hexaclorbenzen se obţine pentaclorfenol cu randament de 95%. S-a studiat şi posibilitatea de recuperare a etilenglicolului.

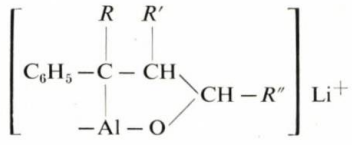
Chrzczonowicz, S. şi Kaszubska, J. Przemysl. Chem., **44**, nr. 8, aug. 1965, p. 448—451.

Cercetări în domeniul compuşilor cloruraţi din grupa a IV-a. Cloretoxititanaţii. În legătură cu studiul asocierii esterilor etilici ai acidului clortitanic, s-a preparat o serie de cloretoxititanaţi, folosind acetonitrilul ca mediu de reacţie. Astfel, $TiCl_3(OC_2H_5)$ formează cu clorura de tetraalchilamoniu, $[NR_4]Cl (R = CH_3, C_2H_5)$, în acetonitril compusul $[NR_4][TiCl_4(OC_2H_5)(CH_3CN)]$. Prin tratamentul termic al compusului $[N(C_2H_5)_4][TiCl_4(OC_2H_5)(CH_3CN)]$ se obţine derivatul $[N(C_2H_5)_4]TiCl_4OC_2H_5$ liber de solvat, al cărui anion este probabil asociat prin intermediul grupelor etoxilice. Clorura de piridiniu formează — în funcţie de raportul molar folosit — $[C_2H_5NH][TiCl_4(OC_2H_5)(CH_3CN)]$ sau $[C_2H_5NH]_2 TiCl_5(OC_2H_5) \cdot TiCl_2(OC_2H_5)_2$ reacţionează cu clorurile, dînd prin disproporţionare cloretoxititanaţii similari şi $TiCl(OC_2H_5)_3$.

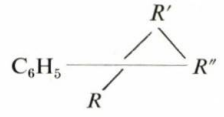
Feltz, A. Z. Anorg. Allgem. Chem., **338**, nr. 3—4, aug. 1965, p. 147—154.

O nouă sinteză a arilciclopropanilor. La reducerea aldehidei cinamice şi a altor aldehide, cetone, alcooli şi esteri aromatici α, β-nesaturaţi cu hidrura de litiu şi

aluminiu în soluție de eter, se formează, la temperatura camerei, drept produse intermediare litiualuminații de tipul:



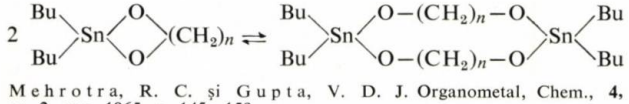
S-a stabilit că la încălzirea acestora la 170—210°C se obțin, cu un randament de 50—70%, arilciclopropanii respectivi:



Astfel, din 0,09 *M* aldehidă cinamică și 0,1 *M* $LiAlH_4$ în 100 ml eter etilic se obține la 35°C, un produs care, după distilarea eterului, se încălzește la vid (8—10 mm col. Hg) la 200°C; rezultă fenilciclopropanul, cu un randament de 60%. În mod analog s-a obținut o serie de alți arilciclopropani, care au fost analizați pe cale cromatografică și spectrală (IR și RMN).

Zaharkin, L. I. și Savina, A. A. Izv. Akad. Nauk, SSSR, Seria Him. nr. 8, 1965, p. 1 508—1 509.

Prepararea și proprietățile unor compuși organo-stanici. I. Glicolați de dibutilstaniu. Prin reacția dietoxidului de dibutilstaniu cu glicoli se obțin dibutilstaniu-glicolați distilabili. Se descrie obținerea derivaților etilenglicolului, 1,2- și 1,3-propandiolilor, 3-clor-1,2-propandiolului, 1,3-, 1,4- și 2,3-butandiolilor, 1,5-pentandiolului, 1,6-hexandiolului, 2-metil-2,4-pentandiolului și pinacolului. Substanțele sublimă sau distilă la 150—240°C/0,1—0,4 mm col. Hg, prezentînd o remarcabilă stabilitate termică. Determinările de masă moleculară în soluție benzenică sau piridinică indică existența unor echilibre:



Mehrotra, R. C. și Gupta, V. D. J. Organometal, Chem., **4**, nr. 2, aug. 1965, p. 145—150.

2.4-Dinitrobenzensulfonați de alchil și alchil-substituit și *bis*-2,4-dinitrobenzensulfonați de polimetilenă. Se descriu metode generale îmbunătățite (reacția clorurilor acide ale acidului 2,4-dinitrobenzensulfonic cu alcoxizi, ca alcooli în butidine, cu ioduri de alchil, cu halohidrine) pentru obținerea 2,4-dinitrobenzensulfonaților de metil, etil, *n*-propil, *n*-butil, izobutil, halogenoetil, halogenopropil, cianoetil, ale căror caracteristici sînt date. Prin reacția 2,4-dinitrobenzensulfonatului de argint cu α, ω-diiodalcani se obțin *bis*-2,4-dinitrobenzensulfonați de polimetilenă (tetra-, penta-, hexa-, decametilen), a căror reactivitate a fost comparată prin reacții de cuaternizare cu benztiazol.

Chadbourne, D. J. și Nunn, A. J. J. Chem. Soc., aug. 1965, p. 4 458—4 463.

Dialchilaminarea nucleului — o nouă reacție de substituție a nucleului aromatic. Se indică trei metode pentru introducerea directă a grupărilor dialchilaminice în nucleul aromatic pornind de la *N*-clordialchilamine:

— încălzirea componentelor timp de 3—6 ore în acid sulfuric 96% la 80—100°C, în prezență de săruri (Na_2SO_4, CuCl, $NiCl_2$, Hg_2Cl_2);

— iradiere cu lumină vizibilă sau UV timp de 8—10 ore în acid sulfuric concentrat;

— încălzire timp de 1—4 ore la 80—100°C, cu acizi Lewis, în nitroalcani.

Se obțin cu randamente de pînă la 20—90% și cu diferite rapoarte *o-m-p*, după varianta aleasă — dimetilaminoderivații benzenului, toluenului, *terț*.-butilbenzenului, naftalinei, dimetilanilinei, clorbenzenului etc.

Bock, H. și Kompa, K. L. Angew. Chem., **77**, nr. 17/18, sept. 1965, p. 807—808.

Mecanismul hidrogenării acetonei și alcoolului izopropilic pe catalizator de platină. Se știe că acetona se hidrogenează pe catalizator de platină între —43 și +90°C la alcool izopropilic și cantități mici de propan. Formarea redusă a propanului este atribuită cunoașterii insuficiente a mecanismului de hidrogenare și a naturii fizico-chimice a centrilor activi ai catalizatorului.

Se discută diferitele căi de formare a propanului pe catalizatorul de platină și se ajunge la concluzia că într-o primă etapă are loc deshidratarea alcoolului izopropilic la atomul de carbon median. După deshidratare apare un radical izopropilic, care se poate satura cu hidrogen. Prin chemosorbție și reducerea acestuia se obține apoi propanul. Ipoteza de mai sus a fost confirmată și de alți cercetători.

Krause, A. Oester. Chem. Zg., **66**, nr. 8, aug. 1965, p. 241—242.

O nouă metodă de reducere a nitroderivaților aromatici. Metoda propusă se bazează pe capacitatea de reducere a unui amestec de sulf și hidroxid de sodiu în soluție de acetonă-metanol. O serie de nitroderivați aromatici au fost reduși la aminele corespunzătoare prin încălzire timp de 90 min cu acest amestec, obținîndu-se randamente de pînă la 75%. Aminele rezultate pot fi separate prin distilarea dizolvantului și antrenarea ulterioară a aminei cu vapori de apă, prin extracție cu benzen și îndepărtarea acestuia prin distilare sau prin extracție cu benzen și extracție ulterioară cu acid diluat.

Pentru realizarea unor randamente optime cu această metodă se impune folosirea unei cantități duble de hidroxid de sodiu față de sulf.

Timpi de reacție de peste 90 min nu îmbunătățesc în genere randamentele obținute.

Legradi, L., Chem. Ind. (London), nr. 34, aug. 1965, p. 1 496—1 497.

Tetralitiupropina și folosirea ei la sinteza unor polisiliconi. Recent, o serie de cercetători au realizat polimetalarea 1-alchenelor. Printre alți compuși acetilenici a fost metalată 1-butina cu alchillitiu, pentru a se obține pe această cale derivatul cu doi atomi de litiu.

Supunînd propina reacției de metalare cu *n*-butillitiu în mediu de *n*-hexan, s-a obținut C_2Li_2, care conține, probabil, drept ingredient C_3Li_3H. Acest compus reacționează mai departe cu trimetilclorsilanul, pentru a da un amestec de 1,3,3-tris(trimetilsilil) propină (I) și tetrasililderivatul (II):

$$[(CH_3)_3\,Si_2]\,CH - C \equiv CSi\,(CH_3)_3$$
(I)

și:

$$[(CH_3)_3\,Si]_2\,C = C = C\,[Si\,(CH_3)_3]_2$$
(II)

Distilarea fracționată a amestecului de reacție a furnizat compusul (I) (p.f. = 80—85°C, la 19 mm col. Hg), cu un randament de 50% față de propină, și compusul (II), (p. f. = 119—121°C, la 19 mm) cu un randament de 25%.

Structura acestor substanțe a fost determinată prin spectrele IR și RMN.

West, R., Carney, P. A. și Mineo, I. C. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 16, aug. 1965. p. 3 788—3 789.

Spectrometria de masă aplicată la studiul unor polifenili

Facchetti, S. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 19, sept. 1965, p. 965—972.

Mecanismul transpoziției compușilor organici, în special transpoziția Wagner-Meerwein

Schreiber, P. Oester. Chem. — Zg., **66**, nr. 7, iul. 1965, p. 217—222.

1,2-Dehidrobenzen

Wittig, G. Angew. Chem., **77**, nr. 17/18, sept. 1965, p. 752—758.

Relația dintre structură și absorbția în infraroșu a compușilor monodeuterați. O contribuție la studiul combinațiilor organomagneziene

Jullien, J. și Paillons, A. Bull. Soc. Chim. France, nr. 8, aug. 1965, p. 2 236—2 241.

Obținerea acetonitrilului și acetamidei prin amonoliza oxidativă a *n*-butanului în fază lichidă, sub presiune

Zaikov, G. E. și Bulighin, M. G. Neftehimiia, **5**, nr. 4, aug. 1965, p. 541—544.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Unele particularităţi ale oxidării necatalitice a etanului cu recirculaţia gazelor şi rolul oxidului de etilenă ca produs intermediar în acest proces. O dată cu stabilirea influenţei presiunii asupra procesului de oxidare necatalitică a etanului între 860 şi 1 230 mm col. Hg, cînd s-a constatat că o dată cu creşterea acesteia creşte conversia etanului şi scad randamentele în oxid de etilenă, s-a verificat şi rolul acestuia din urmă cît şi al aldehidei acetice asupra mersului reacţiei. Aceasta s-a realizat prin îndepărtarea din gazele de recirculaţie a celor două componente prin absorbţie în soluţii saturate de clorură de magneziu şi acid sulfuric diluat.
Se observă o scădere sensibilă a reacţiei de oxidare, ceea ce dovedeşte rolul intermediar al oxidului de etilenă în acest proces radicalic înlănţuit, şi anume cel de iniţiator de radicali liberi, aldehida acetică formîndu-se parţial sau total prin izomerizarea acestuia.
Pe baza concluziilor trase se face o serie de recomandări pentru realizarea procesului pe scară industrială.

Samoilov, S. M., Kotliarevski, I. L. şi Andrievski, V. N. J. Prikl. Him., **38**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 830–1 838.

Acetilena din amestecuri de hidrocarburi-oxigen. Se descriu dezvoltarea procesului de obţinere a acetilenei prin conversia amestecurilor de hidrocarbură–oxigen şi unii parametrii critici, ca: temperatura de preîncălzire, raportul hidrocarbură/oxigen, randamentul în acetilenă, condiţiile de curgere în arzător, formarea de carbon, stabilizarea flăcării, subprodusele sintezei.

Pichler, H. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 8, aug. 1965, p. 63–67.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Poliacetonă. Acetona pură uscată pe site moleculare polimerizează la −78°C, în prezenţa iniţiatorilor anionici, la triacetondialcool (2,6-dimetil-2,6-dihidroxiheptan-4-ona), cu caracteristici de solubilitate şi de topire identice cu ale aşa-ziselor « poliacetone » prezentate în literatură. Condensarea acetonei la diacetonalcool şi triacetondialcool este favorizată de temperaturile joase şi este uşor reversibilă. Dacă nu este complet neutralizat la temperatura de reacţie, triacetondialcoolul reţine suficient catalizator pentru a promova descompunerea la temperatura camerei, cu concentraţie de echilibru pentru acetonă de 90%. Această comportare a fost confundată cu o descompunere spontană a unui poliacetal al acetonei la monomer.

Burnop, V. C. E. Polymer, **6**, nr. 8, aug. 1965, p. 411–417.

Izomerizarea *cis-trans* indusă de radiaţii a polibutadienei. IV. Polibutadiena solidă suferă o pierdere de nesaturare marcată, pe lîngă izomerizarea *cis-trans*-, la iradierea cu o sursă de ^{60}Co de 1 500 c. Cu *cis*-polibutadienă-2,3-d_2 se pune în evidenţă că migrarea dublei legături ce se formează de structuri trienice conjugate este neînsemnată. Pierderea de nesaturaţie se datoreşte ciclizării de catenă; alte procese care au loc sînt reticularea şi degajarea de hidrogen. Valorile *G* au fost determinate ca 7,2 pentru izomerizarea în *trans*, 0,9 pentru reticulare şi 0,45 pentru formarea de hidrogen.

Golub, M. A. J. Phys. Chem., **69**, nr. 8, aug. 1965, p. 2 639–2 645.

Polimerizarea Ziegler a olefinelor fără adăugarea de alchili de metale. S-a polimerizat etilenă în condiţii blînde (măcinare în moară cu bile vibratorie, împreună cu catalizatorul la temperatura ambiantă), folosindu-se drept catalizatori: (*1*) metale de tranziţie şi halogenuri de alchil, de exemplu Ti + $C_2H_5Br_2$, V + C_2H_5Br, Cr + C_2H_5Br, Mn + + C_2H_5Br; (*2*) hidruri de metale de tranziţie, de exemplu TiH_2, ZrH_2, TaH, NbH; (*3*) metale de tranziţie singure, ca, de exemplu: V, Nb, Ta, La, Ce, Th, V; (*4*) halogenuri de metale de tranziţie bivalente, de exemplu: $TiCl_2$, VCl_2, şi oxizi, ca: TiO, V_2O_5 + Al. S-au obţinut, cu randamente de 25–94%, polimeri cu puncte de topire de pînă la 140°C, conţinînd pînă la 2% grupe metil, 0,02% grupe vinil şi 0,03% grupe viniliden. Propilena a fost polimerizată în condiţii asemănătoare cu sistemele: metal + halogenură de alchili (Ti, V, Th + C_2H_5Br), metal + halogenură de metal (Ti + $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiF_4, V + + VCl_3) şi hidruri de metale (ZrH_2 + HCl), cu randamente mai reduse (7–40%) la polimer cu punct de topire de 150–160°C. Se propune formarea intermediară de alchili de metale de tranziţie, demonstrînd că cu catalizatori Ziegler polimerizarea are loc la metalul de tranziţie.

Matlack, A. S. şi Breslow, D. G. J. Polymer Sci. A **3**, nr. 8, aug. 1965, p. 2 853–2 864.

Despre fracţionarea policarbonaţilor. S-a studiat experimental fracţionarea policarbonaţilor, stabilindu-se condiţiile obţinerii unor curbe de repartiţie verosimile. La precipitarea fracţionată a policarbonaţilor s-au folosit ca sisteme de dizolvanţi: tetracloretan — parafine superioare şi pentru policarbonaţii cu o masă moleculară medie de peste 30 000, sistemul clorură de metilen-metanol.
În cazul transesterificării polimerilor s-a obţinut repartiţia cea mai verosimilă; în cazul produselor de fosgenare, însă, repartiţia este mai largă şi nu se poate exprima nici cu ajutorul funcţiei lui Flory, şi nici cu ajutorul funcţiei empirice a lui Tung.

Lunak, S. şi Bohdanecky, M. Collection Czech. Chem., Commun., **30**, nr. 8, aug. 1965, p. 2 756–2 770.

Contribuţii la mecanismul de reacţie al polimerizării rapide a caprolactamei. IV. Sinteza şi încercarea acidului *N,N*-di-(ε-aminocaproil)-ε-aminocapronic

Gehrke, K. Faserforsch. Textilteeh, **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 325–330.

MEDICAMENTE

Pro- şi antioxidanţi în domeniul grăsimilor. XV. Acţiunea medicamentelor asupra acizilor graşi polienici. II. Somnifere. Se arată modificările materiale şi energetice din timpul somnului legate de procese oxidative şi sisteme redox şi se discută ipoteza referitoare la rolul antioxidanţilor în organism ca agenţi de oboseală. În legătură cu această ipoteză, se studiază acţiunea barbituricelor, fenotiazinelor, unor steroide folosite pentru narcoze şi a morfinei asupra acizilor graşi polienici. S-a constatat că barbituricele, in vitro, în aparatul lui Warburg, manifestă acţiune foarte slab antioxidativă, spre deosebire de celelalte medicamente care s-au dovedit a avea asemenea acţiune uneori chiar puternică.

Kaufmann, H. P. Fette. Seifen. Anstrichmittels, **67**, nr. 9, sept. 1965, p. 667–671.

Substanţe cu acţiune antineoplastică. X. Metabolismul 6-(4-carboxibutil)-tiopurinei şi esterului său *n*-butilic la diverse animale de experienţă şi la oameni

Francova, V., Raz, K., Franc, Z., Cerny, A., Jelinek, V. şi Semonsky, M. Collection Czech. Chem. Commun; **30**, nr. 8, aug. 1965, p. 2 631–2 637.

COLORANŢI

Vopsirea fibrelor sintetice. După o succintă trecere în revistă a metodelor de obţinere, a proprietăţilor şi a structurilor principalilor polimeri utilizaţi pentru fabricarea de fibre sintetice, se descriu metodele de vopsire şi clasele de coloranţi utilizaţi în acest scop.
Ca răşini sintetice sînt descrise poliamidele (polihexametilendiaminadipamida, policaprolactama, poliundecanamida, polihexametilendiaminsebacamida, acidul poliaminoenantic şi acidul poliaminopelargonic), poliesterii, răşinile poliacrilonitrilice, poliolefinele şi unii poliuretani.
În ceea ce priveşte coloranţii utilizaţi pentru răşinile poliamidice, acestea sînt de două tipuri: cele care vopsesc printr-un mecanism ionic şi cele care nu vopsesc printr-un astfel de mecanism. Din ultima categorie fac parte derivaţii azoici, difenilaminici şi antrachinonici. Datorită proprietăţilor lor, coloranţii metal-complecşi capătă o importanţă mereu crescîndă în acest domeniu.

În ceea ce privește vopsirea fibrelor poliolefinice și în special a polipropilenei, rezultate satisfăcătoare s-au putut obține numai prin complexarea colorantului respectiv cu urme de metal încorporat special în acest scop în timpul procesului de polimerizare.

Skelly, J. K. Chem. Ind. (London), nr. 35, aug. 1965, p. 1 525–1 533.

APE REZIDUALE

Utilizarea ozonului pentru purificarea apelor reziduale. Ozonul constituie un reactiv de perspectivă pentru purificarea apelor reziduale. El se utilizează cu succes pentru eliminarea derivaților de țiței, a hidrogenului sulfurat și a compușilor cu sulf, a fenolilor, a cianurilor și a altor substanțe din apele reziduale.

Ozonizarea acestor ape necesită o aparatură simplă. Ozonul se obține pe loc din aer cu ajutorul ozonizoarelor, care consumă numai energie electrică. În apa purificată nu apar precipitate, ceea ce simplifică considerabil exploatarea instalațiilor de epurare. Se prezintă o schemă tehnologică a instalației de purificare a apelor reziduale cu ajutorul ozonului.

Alekseeva, V. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 8, aug. 1965, p. 27–29.

COROZIUNE

Influența acrilonitrilului asupra cineticii de dizolvare a oțelului în acid clorhidric și acid sulfuric. În ultimul timp au început să se folosească drept inhibitori ai procesului de coroziune în mediu acid o serie de combinații organice nesaturate.

Studiindu-se în această direcție comportarea acrilonitrilului, se analizează influența concentrației acestuia asupra acțiunii inhibitoare în medii acide, la temperaturi constante.

Printre altele, se arată că o viteză constantă de coroziune în soluții acide se atinge abia după 15–20 min de la începutul procesului și numai în prezență de cel puțin 1% acrilonitril. Mărind concentrația acestui inhibitor se observă o trecere de la fenomenul de accelerare a procesului de coroziune a oțelului (în cazul unor adaosuri mici de acrilonitril) la cel de inhibiție sensibilă a coroziunii, în mediu de acid sulfuric 1 *n*, fenomenul acesta fiind mai evident.

În ceea ce privește mecanismul acțiunii inhibitoare a acrilonitrilului în medii acide, trebuie exclusă posibilitatea adsorbției acestui monomer pe suprafața metalului, contîndu-se mai degrabă pe acțiunea de protejare a produselor de polimerizare și de hidrogenare a acrilonitrilului în aceste condiții.

Cislova, E. N. și Putilova, I. N. J. Prikl. Him., **38**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 761–1 765.

Coroziunea oțelurilor antiacide în mediu de acizi dicarboxilici

Ținman, A. I. și Kuzub. V. S. J. Prikl. Him., nr. 8, aug. 1965, p. 1 872–1 874.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Posibilitatea obținerii unor intermediari pentru fabricarea agenților de suprafață cu ajutorul compușilor organo-aluminici. Se descriu reacțiile dintre compușii organo-aluminici și alți compuși organici (esteri ai acizilor grași, cloruri acide, nitrili, izotiocianați etc.), cu obținerea unor materii prime de bază sau substanțe-model pentru fabricarea agenților de suprafață. Astfel, alcooli grași primari cu catenă liniară se obțin prin reducerea esterilor acizilor grași cu hidruri de dialchilaluminiu, cu menținerea dublelor legături neterminale. Reacția trietilaluminiului cu nitrilii (raport molar 2:1) furnizează etilcetone. Izocianații și izotiocianații furnizează în mod analog amidele *N*-substituite ale acizilor carboxilici sau tiocarboxilici respectivi.

Reinheckel, H. și Jahnke, D. Tenside, **2**, nr. 8, aug. 1965, p. 249–253.

Sulfatarea esterilor acidului 12-hidroxioctadecen-(9)-oic-(1) și ai acidului 12-hidroxioctadecanoic-(1). Se descrie o metodă de sulfonare a ricinoleaților de *n*-alchil (alchilul fiind C_1–C_6) și a 12-hidroxistearaților de *n*-alchil (alchilul fiind C_1–C_5), în vederea obținerii unor sulfați de potasiu ai acestor esteri ale căror proprietăți sînt studiate apoi comparativ. Au fost măsurate tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase ale sulfaților la 23°C. Din curbele tensiunii superficiale funcție de concentrație s-au determinat concentrațiile critice de formare a miceliilor.

Bertsch, H., Reinheckel, H. și Czichocki, G. Fette. Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 9, sept. 1965, p. 677–682.

Agenți de suprafață derivați din seu: agenți de udare pentru lichidele pulverizate în agricultură. Amestecul sinergetic produs prin reacția directă dintre zahăr și seu s-a dovedit a fi un excelent agent de suprafață pentru lichidele pulverizate în agricultură. Se indică analiza, proprietățile fizice și avantajele economice ale acestor agenți de suprafață. De asemenea, se face o evaluare a esterilor seului, seului hidrogenat și ai unor acizi grași cu sucroză.

În continuare se prezintă încercările și rezultatele obținute pe teren, cînd s-a aplicat o soluție apoasă de acid 2,4-diclorfenoxiacetic, în condiții climaterice uscate, pe plante tinere de bumbac. Ele demonstrează eficacitatea agenților de suprafață derivați din seu, mai ales a gliceridelor hexozei cu acizii grași din seu, la accentuarea acțiunii ierbicide a lui 2,4-D.

Berne-Allen, A. Fette. Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 7, iul. 1965, p. 509–511.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Fibre din copolimeri acrilonitril-alilsulfonat. Se descrie obținerea de copolimeri binari și ternari din acrilonitril, alil- sau metalilsulfonat și acetat de vinil sau acrilat de metil sau etil. Se lucrează în mediu apos sau în dimetilformamidă. Produsele obținute au fost filate în condiții date. Se obțin fibre cu proprietăți foarte diferite. Se studiază influența unui conținut crescînd în sulfonat, respectiv ester, asupra proprietăților fibrelor. De la o anumită concentrație componenta sulfonată hidrofilă provoacă o bruscă modificare a mecanismului de coagulare, fibrele avînd o structură de gel uniformă fără canal interior, cu modificarea sensibilă a proprietăților. Prezența esterilor vinilici — în anumite proporții — poate compensa acest efect.

Gröbe, V. și Rèichert, H. Faserforsch. Textiltech., **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 339–348.

Reologia amestecurilor binare de polimeri. S-a studiat variația tensiunii de forfecare în funcție de mărimea deformației la amestecurile de polipropilenă și polietilenă de presiune joasă și medie. Natura acestei variații este identică atît pentru amestecuri, cît și pentru componenții individuali.

S-a urmărit variația timpului de relaxare, a gradului de deformare, a modulului de elasticitate și a altor proprietăți reologice, în funcție de compoziția amestecului. Se propune o metodă de calcul al curbei teoretice viscozitate — compoziția amestecului binar de polimeri, ceea ce permite aprecierea calitativă a compatibilității componenților pe baza datelor experimentale de viscozitate.

Kuleznev, V. N., Koniuh, I. V., Vinogradov, G. V. și Dmitrieva, I. P. Kolloidn. J., **27**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 540–545.

Modificarea polivinil alcoolului și a fibrelor pe baza acestuia prin sinteza dien. Supunînd polivinil alcoolul cît și fibrele respective unui procedeu de deshidratare, s-a reușit să se obțină un produs cu duble legături conjugate care poate reacționa cu o serie de dienofile după sinteza dien. În modul acesta s-au putut modifica proprietățile acestor materiale plastice în sensul conferirii unor noi calități sau ameliorarea lor. Astfel, pe baza acestei sinteze cu anhidrida maleică se obține un produs cu proprietăți schimbătoare de ioni (capacitatea statică = 6 mechiv/g), iar prin adiția altor dienofile, ca de exemplu *p*-benzochinona, nitrilul acrilic, acidul acrilic, acroleina etc., se obține un polivinil alcool cu proprietăți hidrofobe și cu o rezistență la căldură și la lumină mult ameliorate.

Kirilenko, I. K., Volf, L. A., Meos, A. I. și Girdiuk, V. V. J. Prikl. Him., **38**, nr. 7, 1965, p. 1 638.

Distribuția polimerilor vinilici în lînă

Andrews, M. W., D'Arcy, R. L. și Watt, I. C. Polymer Letters, B 3, nr. 6, iun. 1965, p. 441–444.

Cristalizarea poliamidelor. II. Nylon-6 şi Nylon-66

Magill, J. H. Polymer, 6, nr. 7, iul. 1965, p. 367–371.

Studii asupra filării în topitură. I. Ecuaţiile fundamentale ale dinamicii filării în topitură

Kase, S. şi Matsuo, T. J. Polymer Sci. A3, nr. 7, iul. 1965, p. 2 541–2 550.

Polimerizarea acrilonitrilului prin iniţiere prin transfer de electroni. Folosind iniţierea prin transfer de electroni (soluţie de bifenilsodiu în tetrahidrofuran) s-a polimerizat omogen acrilonitrilul în dimetilformamidă la 30°C. În sisteme riguros purificate se formează poliacrilonitril « viu », a cărui masă moleculară poate fi determinată în prealabil. Ea este dată de relaţia $2M/I$, în care M reprezintă g polimer, iar I — moli iniţiator. Masa moleculară medie stabilită pe bază de viscozitate, folosind valorile K şi α în ecuaţia Mark-Houwink, este considerabil mai mică decît masa moleculară medie stabilită pe bază de presiune osmotică, indicînd o diferenţă structurală între poliacrilonitrilul de iniţiere radicalică şi anionică; polimerul anionic pare a avea o structură înalt ramificată, rezultată prin transfer de lanţ la polimer.

Tsukamoto, A. J. Polymer Sci. A3, nr. 8, aug. 1965, p. 2 767–2 779.

Sisteme de răşini epoxi cu aducţi de BF_3 — amină ca agenţi de întărire. Se analizează comportarea unei serii de aducţi ai trifluorurii de bor cu amine alifatice şi aromatice ca agenţi de întărire pentru răşinile epoxi clasice. Din seria de amine studiate fac parte 2,4-dimetilanilina şi benzilamina, a căror comportare ca agenţi de întărire este comparată cu trietilentetraamina şi anhidrida hexahidroftalică. Caracterizarea s-a realizat prin determinarea temperaturii de gelifiere după 5 min şi a timpului de gelifiere la 120°C.
Prin polimerizarea ionică a răşinii epiclorhidrină — bisfenol A, cu masă moleculară joasă, efectuată la cald în prezenţa aductului BF_3 — amină se obţin răşini întărite, cu structură polieterică, care se caracterizează printr-un conţinut mare de grupe hidroxilice. Rezistenţa acestor răşini la acţiunea dizolvanţilor, proprietăţile dielectrice bune şi stabilitatea lor termică determină, în ciuda unor valori mecanice mai scăzute, un domeniu de aplicabilitate în care se impun o serie de condiţii de prelucrare specifice.

Nowak, P. şi Sawa, M. Kunststoffe, 55, nr. 9, sept. 1965, p. 701–705.

Policlorura de vinil — un material plastic vechi şi nou. II. Polimerizarea pe bază de PVC. În ultimul timp s-au înregistrat progrese substanţiale în domeniul polimerizării, tehnologiei de fabricare a unor homo- şi copolimeri ai policlorurii de vinil şi în cel de prelucrare şi aplicare al acestei răşini.
Analizîndu-se în mod detaliat fiecare dintre aceste domenii, se ajunge la concluzia că, spre deosebire de o serie de răşini, ca, de exemplu, galalitul şi celuloidul care cedează continuu teren, fiind înlocuite de alte răşini, policlorura de vinil, datorită perfecţionărilor sale continue, rămîne mai departe unul dintre cele mai răspîndite materiale plastice.
Sînt redate în acest sens procedeele noi de polimerizare prin activare cu peroxizi sau alchili a unor elemente, ca borul, aluminiul, zincul sau plumbul, procedeele de activare radiochimice, diferite procese de copolimerizare şi de grefare, obţinerea de policlorură de vinil stereospecifică cu noi şi interesante proprietăţi tehnologice, cît şi o detaliată descriere a procedeelor noi de clorurare a policlorurii de vinil, structura materialului astfel obţinut şi domeniul de aplicare.

Bier, G. Kunststoffe, 55, nr. 9, sept. 1965, p. 694–700.

O nouă sinteză a răşinilor polivinilenice din dibrombenzeni şi carbură de calciu. Recent, unul dintre autorii acestei lucrări a reuşit să obţină răşini polivinilenice din dibrombenzeni şi oxid de calciu. În această lucrare s-a înlocuit oxidul de calciu cu carbură de calciu, care, la 200–300°C, dehidrohalogenează într-o primă etapă dibrombenzenii folosiţi. Acidul astfel format reacţionează într-o a doua etapă cu carbura de calciu, formînd acetilena şi derivaţii acesteia, care copolimerizează în condiţiile reacţiei.
Folosindu-se α,β-dibrometilbenzen şi carbură de calciu, s-a studiat influenţa temperaturii, a raportului dintre reactanţi şi a timpului de reacţie asupra randamentului în polimer. Randamente maxime au fost obţinute la un timp de reacţie de 4 ore şi un raport molar CaC_2: dibromură = 2 : 1. Creşterea temperaturii de la 200 la 400°C nu a avut drept urmare o creştere a randamentului, în schimb a crescut fracţia de polimer insolubilă în benzen.
Oligomerii şi polimerii superiori astfel obţinuţi au fost analizaţi prin spectroscopie în IR, stabilindu-se că aceştia din urmă au o structură reticulată.

Pauşkin, I. M. şi Markov, I. I. Vîsokomolekul Soedin. 7, nr. 9, sept. 1965, p. 1 481–1 483.

ELASTOMERI

Polimeri ciclodienici şi polimeri ciclizaţi. V. Ciclopolimerizarea izoprenului cu un catalizator pe bază de diclorură de etilaluminiu — tetraclorură de titan. În scopul lămuririi condiţiilor de formare a ciclopolimerilor, s-a studiat activitatea catalitică a compuşilor pe bază de clorură de dietilaluminiu şi tri- şi tetraclorură de titan, precum şi a $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_3CH_3$, $AlCl_3$ şi $AlCl_3 + TiCl_3$, în reacţia de polimerizare a izoprenului. S-a constatat că sistemul $AlC_2H_5Cl_2 + TiCl_4$ prezintă activitatea catalitică cea mai ridicată în polimerizarea izoprenului, iar sistemul $CH_3TiCl_3 - AlCH_3Cl_2$ — în polimerizarea etilenei şi oligomerizarea olefinelor. În cazul unui exces mare de $TiCl_4$, principala specie catalitică activă în polimerizarea izoprenului este un produs intermediar disociat al reacţiei dintre $TiCl_4$ şi $AlC_2H_5Cl_2$. La formarea ciclopolimerilor izoprenului, factorul decisiv este prezenţa cationilor în sistemul de reacţie, şi nu structura lor.

Matyska, B., Mach, K., Vodehnal, J. şi Kossler, I. Collection Czech. Chem. Commun, 30, nr. 8, aug. 1965, p. 2 569–2 581.

Polimerizarea dienelor sub influenţa combinaţiilor organice ale calciului. Folosind compuşii organici ai calciului drept catalizatori de polimerizare în masă a izoprenului şi butadienei, s-au obţinut preferenţial structuri 1,4. Efectuînd aceste procese în mediu de dizolvanţi donori de electroni (tetrahidrofuran, eter etilic), s-a observat o creştere substanţială a conţinutului de structuri 1,2 în polibutadienă şi structuri 3,4 în poliizopren. O dependenţă analogă între microstructura polimerilor şi natura dizolvantului poate fi observată, după cum se ştie, şi în cazul utilizării în acest scop a combinaţiilor organice ale litiului.
Folosind un amestec de iodură de butilcalciu şi dibutilcalciu în proporţie de 0,5% mol faţă de monomer, un raport monomer : dizolvant = 1 : 1, la o temperatură de reacţie de 20°C, s-au obţinut randamente de pînă la 75% în polibutadienă şi aproape cantitative în poliizopren.

Tiniakova, E. I. şi Eivazov, E. Z. Izv. Akad. Nauk SSSR Seria Him., nr. 8, aug. 1965, p. 1 508.

Cinetica hidroclorurării cauciucului natural şi poliizoprenic sintetic. Se ştie că prin hidroclorurarea cauciucurilor poliizoprenice se obţine un produs nou, cu calităţi peliculogene remarcabile.
Studiindu-se influenţa unei serii de factori asupra acestui proces, cît şi cinetica reacţiei, s-a reuşit să se stabilească condiţiile optime şi mecanismul procesului de hidroclorurare a cauciucului natural şi poliizoprenic sintetic.
Într-o primă etapă s-a stabilit că dizolvantul optim pentru efectuarea reacţiei este un amestec de dioxan şi dicloretan. În acest mediu, o creştere a temperaturii are drept urmare o mărire a vitezei de hidroclorurare, cu toate că în acest caz solubilitatea acidului clorhidric scade.
În ceea ce priveşte conţinutul de clor în cauciucul poliizoprenic, o creştere a acestuia pînă la 27% nu influenţează sensibil rezistenţa peliculelor obţinute. Peste acest conţinut creşterea rezistenţei acestora devine însă însemnată. Din punctul de vedere al proprietăţilor fizico-mecanice, peliculele de cauciuc sintetic astfel obţinute nu sînt de loc inferioare celor pe bază de cauciuc natural hidroclorurat.

Gorbacev, I. G., Gorbatova, K. A., Beliaţkaia, O. N. şi Gul, V. E. Vîsokomolekul Soedin., 7, nr. 9, sept. 1965, p. 1 645–1 649.

Degradarea prin ultrasunete a butilcauciucului în soluție. Sînt descrise rezultatele cercetărilor asupra cineticii degradării, prin ultrasunete, a butilcauciucului în doi dizolvanți inerți: ciclohexan și toluen. Desfășurarea degradării a fost urmărită prin măsurarea pe cale spectrofotometrică a consumului de α,α'-difenil-α,α'-picril-hidrazil adăugat la soluția de polimer, cu rol de inițiator de radicali liberi. Din datele experimentale rezultă că viteza de degradare depinde de gradul de polimerizare al moleculelor prezente inițial în soluție; ea este influențată de natura dizolvantului.

Chandra, S. și Roy Chovdhury, P. Indian J. Chem., **3**, nr. 8, aug. 1965, p. 338–340.

Polimeri de clorură de vinil grefați pe elastomeri olefinici dotați cu o rezistență la șoc ridicată. Se descriu rezultatele obținute la studiul amestecurilor de reacție preparate prin polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil în prezență de cantități mici (5–15% în raport cu monomerul inițial) de copolimer etilenă-propilenă cu proprietăți elastomere. Amestecurile polimere obținute sînt apoi fracționate prin extracții selective cu dizolvanți.

Proprietățile produselor de polimerizare brute și ale amestecurilor lor cu policlorura de vinil comercială au fost comparate cu cele ale amestecurilor mecanice corespunzătoare, preparate prin precipitarea unor soluții ce conțin copolimerul și policlorura de vinil. Deosebit de ridicată s-a dovedit rezistența produselor conținînd polimer grefat chiar la temperaturi mai mici temperaturii obișnuite.

Natta, G., Leverini, F., Pegorano, M., Beati, E., Aurello, G. și Toffano, S. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 9, sept. 1965, p. 960–965.

Influența neregularității chimice a *trans*-1,4-poliizoprenului asupra proprietăților sale structurale și mecanice

Tran Keu, Plate, N. A., Șibaev, V. P. și Karghin, V. A. Visokomolekul Soedin. 7, nr. 9, aug. 1965, p. 1 526–1 529.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Defolianți și desicanți pentru bumbac. Defolierea și desicarea bumbacului constituie procedee agrotehnice eficace, care accelerează coacerea și deschiderea capsulelor de bumbac și asigură o recoltare rapidă cu ajutorul mașinilor de recoltat.

Se prezintă o serie de defolianți și desicanți care au dat rezultate bune în practică, și anume: cianamida de calciu (cu 50–55% substanță activă) și soluțiile ei concentrate, cloratul de magneziu, soluțiile apoase de clorat și clorură de calciu [30–32% $Ca(ClO_3)_2$ și 28–29% $CaCl_2$], butifosul (pe bază de tributiltritiofosfat) sub formă de concentrat emulsionabil și soluții uleioase și folexul (similar butifosului, dar cu o acțiune mai energică). Se indică doze de utilizare și unele aspecte toxicologice.

Stepanov, F. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **10**, nr. 9, sept. 1965, p. 33–35.

Obținerea esterilor acizilor fenilcarboxialchilfosfinici

Henning, H. G. și Hilgetag, G. J. Prakt. Chem., **4**, **29**, nr. 1–2, iul. 1965, p. 86–92.

Hexaclorciclopentadiena. Partea a IV-a. **Aducți Diels-Alder ai 5,5-di(hidroalcoxi)-1,2,3,4-tetraclorciclopenta-1,2-dienelor și ai compușilor înrudiți**

Wen-Hsuan-Chang. J. Chem. Soc., aug. 1965, p. 4 605–4 608.

Fungicide de perspectivă. Pentru o serie de fungicide de sinteză intrate recent în producție, și anume: *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimidă (tip captan), 2,3-diclornaftochinonă-1,4 (tip Dichlone), mercur-hexan (produs mixt cu 1% clorură etilmercurică, 20% hexaclorbenzen și 12% γ-HCH), *N*-triclormetiltioftalimidă (tip ftalan), oxiclorură de cupru (ca atare și în amestec cu zineb și ziram), etilenbisditiocarbamat de zinc (tip zineb) și dimetilditiocarbamat de zinc (tip ziram), se prezintă succint forma de condiționare, dozele de aplicare, culturile tratate, precum și unele date toxicologice.

Korolev, P. și Nikiforov, A. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **10**, nr. 6, iun. 1965, p. 24–25.

Mecanismul oxidării aldrinului în dildrin cu apă oxigenată în mediu de acid acetic. Oxidarea directă a aldrinului în dildrin cu apă oxigenată prezintă un deosebit interes practic. Studiindu-se cinetica acestei reacții la diferite temperaturi în mediu de acid acetic s-a stabilit că aceasta este de ordinul doi, energia de activare fiind de 22,19 kcal/mol.

La începutul reacției, oxidarea are loc numai cu apă oxigenată, pentru ca ulterior, pe lîngă H_2O_2, și acidul peracetic format să îndeplinească acest rol.

La temperaturi mai ridicate (70–80°C), pe lîngă reacția de oxidare are loc și o descompunere parțială a agenților de oxidare, de care s-a ținut seamă la calculul constantei de viteză a reacției de oxidare a aldrinului.

Lebedeva, K. V., Melnikov, N. N. și Podolskaia, R. S. J. Obsc. Him., **35**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 307–1 310.

CHIMIE BIOLOGICĂ

Studii asupra dehidrogenozei succinice. V. Legătura între grupa prostetică flavină și apoenzima. Grupa prostetică flavină a dehidrogenozei succinice, deși strîns legată de apoenzimă, a fost eliberată prin hidroliză enzimatică cu tripsină, chinotripsină și proteinaza din *Streptomices griseus*. După izolare, hidrolizatul a fost extras cu *p*-crezol, oxidat cu acid performic și purificat prin electroforeză pe hîrtie. Flavopeptidele obținute au fost supuse în continuare unei hidrolize acide parțiale, tratări cu fosfatază și purificări prin cromatografie pe hîrtie și electroforeză pe hîrtie. Rezultă grupa prostetică flavină legată de serină sau de o scurtă peptidă. Fragmentul de peptidă legat de grupa prostetică flavină a enzimei a fost examinat în privința compoziției și secvenței în aminoacizi. S-a stabilit structura: flavin-ser-[gli.glu (sau glu-NH_2).asp (sau asp-NH_2)], respectiv: flavin-ser-[gli.glu (sau glu-NH_2).ala]. Restul de serină legat de flavină conține o grupă NH_2 liberă. Restul de serină sau lanțul peptidic rămîne legat de grupa flavină, chiar după hidroliză alcalină slabă. Aceste fapte arată posibilitatea ca lanțul peptidic să fie legat direct de flavină fie prin grupa amino, fie prin grupa carboxil a serinei.

În continuare, a fost studiată poziția inelului izoaloxazinic legat de peptidă. Datele experimentale au arătat că legarea peptidei de inelul izoaloxazinic nu se poate efectua în poziția 1, 2 sau 3, ci, probabil, în poziția 4 sau 10.

Chi, T., Wang, Y., Tsou, C., Fang, Y. și Yu, C. Sci. Sinica, **14**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 193–1 204.

Scindarea proteinelor cu papaină în prezența concentrațiilor mari de uree. Se descrie un procedeu simplu pentru descompunerea enzimatică a proteinelor în condiții definite de denaturare, precum și pentru separarea ulterioară a agentului de denaturare de peptidele obținute. Astfel, proteinele «denaturate cu uree» pot fi scindate de papaină în prezența concentrațiilor mari de uree. Separarea peptidelor de uree se efectuează prin cromatografie pe o coloană umplută cu Dowex 1–X2 în alcool etilic 90%. Eluarea peptidelor se face cu acid acetic 0,1 *n*.

Se discută comportarea diverselor proteine la scindarea cu papaină în soluție de uree și importanța rezultatelor obținute pentru structura spațială a compușilor obținuți.

Gundlach, G. și Turba, F. Biochem. Z., **342**, nr. 3, aug. 1965, p. 303–307.

Funcțiunea biochimică a biotinei. IX. Desfășurarea sterică a carboxilării propionil-CoA

Retey, J. și Lynen, F. Biochem. Z., **342**, nr. 3, aug. 1965, p. 256–271.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografie gaz-lichid foarte rapidă pentru separarea unui amestec alcătuit din hidrocarburi, aldehide, cetone și esteri cu o coloană cu umplutură. Pe baza unor considerații teoretice s-au stabilit condițiile optime pentru separarea unui amestec de: pentan, hexan, heptan, octan, acetat de etil, metiletilcetonă, metilizopropilcetonă, cetonă, acetat de propil, metilpropilcetonă, aldehidă acetică, aldehidă propionică și acetonă. Ca lichid staționar se recomandă tetraetilenglicol, iar ca suport de coloană, DT-6 201. Separarea amestecului se poate realiza în 220 s.

Lu, P., Zhou, L., Ma, T. și Chen, G. Sci. Sinica, **14**, nr. 8, aug. 1965, p. 1 171–1 175.

Spectroscopia de fosforescenţă ca metodă analitică pentru combinaţii aromatice şi eterociclice. Numeroase combinaţii aromatice şi eterociclice prezintă, în condiţii adecvate, după iradiere cu lumină ultravioletă, o fosforescenţă de lungă durată, al cărei spectru, durată medie de descreştere şi randament cuantic sînt caracteristice pentru substanţa respectivă. Ca atare, fosforescenţa la temperatura scăzută a combinaţiilor aromatice şi eterociclice este adecvată pentru identificarea şi determinarea cantitativă a acestor substanţe.

Sînt explicate principiile teoretice şi experimentale ale fosforescenţei, în măsura în care cunoaşterea lor este necesară pentru înţelegerea procedeelor de analiză fosforimetrice. În continuare sînt descrise lucrări efectuate cu un spectrometru de fosforescenţă înregistrator, puncte de vedere metodico-analitice ale fosforimetriei, precum şi o serie de aplicaţii din domeniul chimiei gudroanelor.

Zander, M. Chemie-Ing.-Tech., **37**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 010–1 020.

Determinarea conţinutului de ioni de hidroxil din gelurile de siliciu cu diboran şi cu compuşi organometalici. Analiza conţinutului de ioni de hidroxil şi a apei de hidratare din silicagel cu diboran se bazează pe degajarea unei molecule de hidrogen pentru un ion de hidroxil şi a două molecule de hidrogen pentru fiecare moleculă de apă, la reacţia acestuia cu substanţe de analizat. În ceea ce priveşte reacţia cantitativă a silicagelului cu combinaţiile organo-metalice (ale litiului şi magneziului), pentru fiecare ion de hidroxil şi moleculă de apă se degajă cîte o moleculă de metan, permiţînd astfel dozarea silicagelului prin măsurarea volumului hidrocarburii degajate.

Supunîndu-se unui studiu comparativ cele două metode, s-a constatat o concordanţă satisfăcătoare între ele, avantajul cel mai evident al metodei cu compusul organo-metalic constînd într-o atingere mai rapidă a valorilor de echilibru.

Se redau rezultatele experimentale obţinute cu trei geluri de silice cu un conţinut de apă moleculară diferit şi aparatura folosită pentru efectuarea acestor analize.

Tongelen, M. V., Uytterhoeven, J. B. şi Fripiat, I. I. Bull. Soc. Chim. France, nr. 8, aug. 1965, p. 2 318–2 321.

Determinări substoichiometrice de cupru în metale de înaltă puritate prin analiză de activare. Se descrie o metodă selectivă simplă substoichiometrică de dozare a cuprului în aluminiu, siliciu, fier, galiu, zinc şi staniu de înaltă puritate prin activare. Procedeul radiochimic se bazează pe extracţia cu cloroform a dietilditiocarbamatului de cupru din mediu apos alcalin. Singurele elemente care interferă sînt mercurul, paladiul, argintul, osmiul şi aurul.

Krivanek, M., Kukula, F. şi Slunecko, J. Talanta, **12**, nr. 8, aug. 1965, p. 721–726.

Cromatografia poliaminelor. Folosind amestecuri sintetice de etilendiamină, dietilentriamină, trietilentetraamină şi tetraetilenpentaamină, se studiază separarea lor prin diferite forme de cromatografie. Etilendiamina este uşor separată de poliaminele mai uşoare prin cromatografie pe strat subţire şi pe schimbători de ioni. Dietilentriamina, trietilentetraamina şi tetraetilenpentaamina pot fi separate prin cromatografie de gaz-lichid pe pulbere de teflon ca 5% SE-30 şi pe scară mai mare, prin cromatografie pe schimbători de ioni. În acest din urmă caz, adsorbţia se face pe schimbător AG-50 × 8, developarea cu acid clorhidric 2*M* şi eluţia cu soluţie de amoniac 6%.

Parrish, J R. J. Chromatogr., **18**, nr. 3, iun. 1965, p. 535–541.

Studiul comportării cromatografice a unor combinaţii organice ale telurului în straturi subţiri de oxid de aluminiu

Pauşkin, I. M., Vişniakova, T. P. şi Kuraşeva, I. D. J. Obsc. Him., **35**, nr. 9, 1965, p. 1 684–1 687.

Progrese în domeniul chimiei analitice a 1- şi 2-monogliceridelor acizilor graşi

Wachs, W. Tenside, **2**, nr. 8, aug. 1965, p. 254–256.

Cromatografia de eluţie pe coloană de schimbători de ioni

Gebhardt, G. Z. Phys. Chem., **229**, nr. 314, iul. 1965, p. 225–237.

Separarea toriului, scandiului şi pămînturilor ytrice prin cromatografie în fază inversă. Se propunere o metodă care permite separarea unui amestec de 1–99 mg toriu, 1–190 μg scandiu şi 1–5 mg pămînturi ytrice. Se foloseşte o tehnică cromatografică în fază inversă, faza staţionară fiind tributilfosfat (TBF) pe politetrafluoretilenă, iar faza mobilă acizi minerali sau apă. Separarea toriului de elementele pămînturilor rare (inclusiv scandiu) se realizează cu sistemul TBF–acid azotic, iar separarea scandiului de elementele pămînturilor rare şi toriului, cu sistemul TBF–acid clorhidric. Fierul şi aluminiul în cantităţi mici nu deranjează.

Ma, H., Nel C. şi Liang, S. Sci Sinica, **14** nr. 8, aug. 1965, p. 1 176–1 183.

Standardizarea soluţiilor de metillitiu şi de derivaţi de metilmagneziu. Procedeul foloseşte reacţia unui derivat de metilmagneziu sau a metillitiului cu dimetilfenilclorsilan (I), prin care se formează feniltrimetilsilan (II):

$$CH_3-MgBr + C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-Cl \rightarrow CH_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-CH_3$$

(I) (II)

Reacţia se efectuează în eter la temperatura camerei cu un exces de dimetilfenilclorsilan şi se termină în mai puţin de o oră. După spălarea soluţiei cu clorură de amoniu apoasă, cantitatea de trifenilmetilsilan formată se determină prin cromatografie de gaz, folosind cumenul drept standard intern. Prezenţa ionilor de metoxid şi reacţia lor cu clorsilan nu interferă cu analiza, dimetilfenilmetoxisilanul avînd un timp de retenţie mult mai mare.

House, H. O. şi Respess, W. L. J. Organometal, Chem., **4**, nr. 1, iul. 1965, p. 95–97.

Submicrometode pentru analiza compuşilor organici. XXII. **Reacţia Malaprade.** Se studiază oxidarea selectivă a hidraţilor de carbon cu acid periodic (reacţia Malaprade) pe probe de 30–80 μg, elaborîndu-se metode pentru dozarea acidului formic produs, consumul de periodat şi aldehida produsă prin titrări succesive ale aceleiaşi soluţii. Metoda este utilă pentru compuşi care nu produc alte aldehide decît formaldehida. Pentru alţi compuşi se preferă dozarea formaldehidei cu acid cromotropic, dar se pot determina succesiv doar consumul de periodat şi formaldehida.

Belcher, R., Dryhurst, G. şi Maedonald, A. M. G. J. Chem. Soc., iul. 1965, p. 3 964–3 970.

Aplicaţii ale chelatometriei. XVII. **Dozarea volumetrică a ionilor de argint prin reducere în stare elementară.** Constanta de stabilitate a compusului EDTA-I Ag^+ fiind doar 7,3, aceşti ioni nu se pot titra chelatometric direct. Se folosesc ca atare metode indirecte (punerea în libertate de ioni de Ni^{2+} etc.).Se descrie o metodă în care soluţia neutră (pH = 5,5–6) conţinînd ioni de argint este redusă cu cupru (fir de diametru 0,1 mm, lungime 5 mm). Se formează ioni Cu^+ care se titrează – după tamponare la pH = 8 – cu soluţie EDTA 0,01 *M*, în prezenţa murexidului drept indicator. Această tehnică experimentată pe volume de soluţii 0,1–0,02 *M* conţinînd 0,2–1 mmoli azotat de argint a dat devieri de −0,72...+0,57%.

Hennart, C. Talanta, **12**, nr. 6, iul. 1965, p. 694–696.

Analiza amestecurilor de difenilhidantoină şi fenobarbital. Amestecurile de difenilhidantoină şi fenobarbital sînt utilizate frecvent în tratamentul epilepsiei. Se prezintă o metodă de separare a componentelor

amestecului prin cromatografie de repartiție pe coloană, utilizîndu-se doi dizolvanți adecvați și lucrîndu-se la un *p*H controlat. Ambele produse se dizolvă într-o soluție de alcool *n*-amilic 15% în cloroform (faza mobilă). Faza staționară (soluție saturată de fosfat trisodic) reține selectiv fenobarbitalul. Cele două componente separate se dozează apoi spectrofotometric. Metoda a fost introdusă oficial în practica laboratoarelor de control al produselor farmaceutice.

Marino, V. S. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **48**, nr. 3, iun. 1965, p. 582–585.

Determinarea colorimetrică a azotului amoniacal în soluri și plante prin metoda cu fenol. Se recomandă metoda cu fenol pentru dozarea azotului amoniacal în diversele extracte folosite în cercetările agrochimice. S-a constatat că adaosul unei anumite cantități de NaOH după neutralizarea extractului puternic acid permite obținerea unei soluții suficient de tamponate cu *p*H ~ 12, care creează condiții pentru desfășurarea normală a reacției cu fenolul. Se descrie modul de dozare a azotului total din soluri și plante, a azotului hidrolizabil din soluri, precum și a amoniacului în extractele apoase și saline din soluri.
Metoda propusă este simplă, rapidă și precisă, fiind comparabilă sub acest aspect cu metoda cunoscută a lui Kjeldahl.

Kudeiarov, V. N. Agrohimiia, nr. 6, iun. 1965, p. 146–150.

Identificarea decinei-1 în produsele de oxidare primară a unor uleiuri vegetale. Este pentru prima oară cînd s-a identificat un compus acetilenic în produsele de autooxidare a unor uleiuri vegetale. Astfel, s-a constatat că produsele volatile de descompunere autooxidativă a uleiului de soia și de bumbac conțin drept componentă majoră decina-1. Identificarea acesteia a fost realizată prin distilare în vid a produsului volatil de autooxidare, separarea în fracțiuni a acestuia prin cromatografiere preparativă succesivă și analiza spectroscopică în IR și RNM. Una dintre fracțiuni a arătat toate caracteristicile acestei hidrocarburi acetilenice. S-a propus de asemenea mecanismul formării decinei-1 din gliceridele respective, care prevede formarea hidroperoxidului, scindarea acestuia cu formarea radicalului alchilic liber, care, printr-o reacție de adiție a unui proton, poate da decena-1, printr-o disproporționare, decina-1 și, în fine, prin adiția unui radical hidroxilic–decanalul.

Smouse, T. H., Mookherjee, B. D. și Cheng, S. S. Chem. Ind. (London), nr. 29, iul. 1965, p. 1 301–1 303.

O nouă metodă cromatografică pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice în fază staționară. Metoda se bazează pe folosirea amestecului de reacție drept fază staționară într-o coloană cromatografică gaz-lichid, iar variația compoziției acesteia este redată prin schimbarea timpilor de retenție a amestecului supus analizei cromatografice pe coloană.
Drept ilustrare pentru această metodă s-a efectuat analiza amestecurilor de reacție obținute la studiul cinetic al oxidării benzaldehidei la acid benzoic. Cu ajutorul unei coloane cromatografice ($\varnothing = 4$ mm, $H = 2$ m), în care drept fază staționară s-a utilizat benzaldehidă, iar ca umplutură diatomită, se analizează un amestec standard de pentan, propenă, α- și β-butene, folosind drept eluant oxigenul, care servește în același timp și ca reactant pentru oxidarea benzaldehidei.
Schimbarea compoziției fazei staționare (amestec de benzaldehidă și acid benzoic) determină o variație a timpilor de retenție a componentelor amestecului de analizat, pe baza cărora se poate determina cu multă precizie compoziția fazei staționare.

Berezkin, V. C., Kruglikova, V. S. și Șiriaeva, V. E. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 758–760.

Determinarea microcantităților de bismut prin extracție și fotometrare. Pentru determinarea microcantităților de bismut s-a folosit o metodă bazată pe extracția bismutului cu dietilditiocarbaminat de sodiu din soluții alcaline ce conțin tartrați și complexon III. Pentru a înlătura efectul dăunător al ionilor Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, se repetă extracția cu o soluție HCl 5*n*. Determinarea fotometrică a bismutului se bazează pe reacția cu 3,5-difenil-1,4-tiopiron-2,6-ditiol, cu care bismutul formează instantaneu un complex colorat. Sensibilitatea metodei este de 0,07 μg Bi/ml, durata analizei — circa 1 oră, eroarea determinării ± 5% la conținuturi de 0,0005–0,01% Bi.

Usatenko, I. I., Arișkevici, A. M. și Ahmetșin, A. G. Zavodsk. Lab., **31**, nr. 7, 1965, p. 788–790.

Determinarea spectrografică a mercurului și arsenului în substanțe minerale. Au fost elaborate două metode pentru determinarea pe cale de analiză spectrală a mercurului și arsenului: una pentru blende și cealaltă pentru silicați.
În cazul analizei de blendă s-a lucrat cu doi electrozi umpluți cu proba și așezați unul în fața celuilalt. Probele au fost expuse într-un spectrograf tip Q 24 cu un generator de arc de curent alternativ, de intensitate mică (5–6 A). Drept etalon s-au folosit blende naturale, al căror conținut în mercur și arsen a fost stabilit pe cale chimică.
S-a măsurat intensitatea liniilor analitice Hg I 2 536 Å și As I 2 349 Å; limitele de sensibilitate sînt $3 \cdot 10^{-4}$% Hg și $1 \cdot 10^{-3}$% As.
Pentru analiza silicaților s-a folosit aceeași aparatură, introducîndu-se, însă, pentru mărirea sensibilității, drept electrozi microcreuzete din carbon cu capac. Etaloanele au fost de asemenea silicați naturali, cu un conținut în mercur și arsen stabilit în prealabil pe cale chimică. S-au măsurat intensitățile acelorași linii analitice; limitele de sensibilitate sînt $5 \cdot 10^{-5}$% Hg și $5 \cdot 10^{-4}$% As.
Întrucît limitele erorilor sînt mai ridicate (pînă la 25%), evaluarea la ambele metode se poate face numai semicantitativ.

Špačkova, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **44**, nr. 3, 1965, p. 277–286.

Studii de cromatografie de gaze pe amestecuri de lichide staționare. IV. Analiza de hidrocarburi aromatice de la C_6 la C_{10} cu o coloană capilară

Miyake, H., Mitooka, M. și Matsumoto, T. Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 062–1 071.

Analiza impurităților din α-metilstiren prin metoda cromatografică gaz-lichid

Vigdergaus, M. S. și Ciabrova, O. G. J. Prikl. Him., **38**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 549–1 556.

Compuși vanadici în titrări reductometrice. I. Standardizarea sulfatului de vanadiu cu soluție de fier

Chawla, K. L. și Tandon J. P. Talanta, **12**, nr. 6, iul. 1965, p. 665–669.

DIVERSE

Cercetări privitoare la coroziunea bacteriană a fierului. Cercetîndu-se coroziunea bacteriană a unor probe de fier introduse în apele unui port, s-a determinat că acțiunea corosivă s-a datorat bacteriilor din două grupe: *a*) bacterii cu efect reducător asupra sulfaților, care produceau o coroziune de 1,5 ori mai intensă în comparație cu cea a probelor de fier sterile; *b*) bacterii producătoare de hidrogen și bioxid de carbon, exercitînd o coroziune de 10–15 ori mai intensă decît cea a probelor sterile. O coroziune similară o produc bacteriile *desulfovibrio desulfuricans* (cu efect reducător asupra sulfaților) și *escherichia coli* (producător de hidrogen și bioxid de carbon).

Frenzel, H. J. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 8, aug. 1965, p. 651–656

Utilizarea bisulfurii de molibden și a lubrifianților cu bisulfura de molibden. Bisulfura de molibden este un compus cu o structură stratificată și aceasta îi conferă proprietățile deosebite de lubrifiant, mai ales în domeniul temperaturilor ridicate, dată fiind stabilitatea termică a acestui compus (339°C în oxigen, 445°C în aer, 982°C în vid). Se arată exemple de utilizare a MoS_2 și a lubrifianților pe bază de MoS_2 în diferite domenii ale tehnicii moderne.

Kowalski, F. M. Rudy Metale Niezelazne, **10**, nr. 8, aug. 1965, p. 415–417.

Perspectivele conversiei energiei chimice în electricitate

Sale, B. Ind. Chim. Belge, **30**, nr. 9, sept. 1965, p. 933–947.

Informaţii economice

Întreprinderea sovietică de comerţ exterior « Techmaşinimport » a contractat cu firma engleză « Constructors John Brown Ltd. » construirea în Uniunea Sovietică a unor uzine pentru fabricarea de peroxizi organici. Valoarea construcţiilor este de 1 000 000 lire sterline.

Producţia de peroxizi organici a noilor unităţi industriale, care vor fi amplasate la Kazan, va atinge 2 350 t/an şi vor intra în funcţiune cel mai tîrziu la sfîrşitul anului 1968.

★

În cadrul investiţiilor efectuate în cursul anului 1965 la Combinatul chimic din Borsod (R. P. Ungară) au fost alocate fonduri în valoare de 1 miliard forinţi. Aproape jumătate din fondurile respective au fost folosite la dezvoltarea fabricii de îngrăşăminte chimice.

Ca urmare a lucrărilor efectuate, producţia de amoniac necesară fabricării ureei va creşte cu 100 000 t/an.

Printre noile obiective ale combinatului care au intrat în funcţiune în anul 1965 se numără şi o fabrică de caprolactamă cu o capacitate de 1 000 t/an. Este în curs de construcţie o fabrică de hidroxid de potasiu cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an. Echipamentul industrial pentru fabrica de hidroxid de potasiu a fost achiziţionat din R.F.G.

★

În anul 1964 consumul mondial de îngrăşăminte chimice s-a cifrat la 36 000 000 t. Pînă în anul 1970 se prevede o creştere anuală de 8%, consumul de îngrăşăminte urmînd să se ridice la 57,6 mil. t. În anul 1980 consumul de îngrăşăminte chimice se va ridica la 133 mil. t, ceea ce va reprezenta un spor anual de 6,9%.

★

Pentru construirea Combinatului de stuf de la Machov, din R. P. Polonă, pînă în anul 1970 se vor investi 2,5 miliarde zloţi, capacitatea de prelucrare la nivelul acestui an urmînd să atingă 1 mil. t stuf.

★

În Australia se construieşte o uzină de cauciuc polibutadienic, cu o capacitate de producţie de 13 000 t/an, folosind licenţa Goodrich. Conţinutul în stereoizomer *cis* va fi de 98%. Costul instalaţiei este estimat la 2 mil. lire australiene.

★

R. P. Chineză a achiziţionat din Anglia o instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliesterice.

★

Dintr-un studiu tehnico-economic recent făcut în R. F. Germană cu privire la investiţiile din industria chimică şi petrochimică se desprind următorii indici:

— coeficientul exponenţial cu care creşte investiţia unei instalaţii de o capacitate de producţie mai mare în comparaţie cu o instalaţie cu o capacitate de producţie mai mică, pentru un acelaşi produs şi prin acelaşi procedeu, variază între 0,4 şi 0,9, în funcţie de natura produsului. Pentru rafinării de petrol şi instalaţii petrochimice coeficientul exponenţial este în medie 0,65. Pentru alte produse, nominalizate, coeficientul este următorul: electroliza clorurii de sodiu 0,38; alcool etilic 0,60; etilenă 0,71; acid azotic 0,76; oxid de etilenă 0,78 şi polietilenă 0,90;

— structura costului utilajelor pe grupe principale în industria petrochimică în comparaţie cu cea din rafinării este următoarea, în procente din costul total al utilajelor:

	Rafinării	Instalaţii petrochimice
Rezervoare şi reactoare	2,9	4,4
Coloane	3,9	4,8
Schimbătoare de căldură, răcitoare	5,4	4,8
Cuptoare	5,8	3,8
Pompe, compresoare	4,8	9,7
Aparate de măsură şi control	7,5	11,8
Echipament electric	8,4	12,5
Construcţii metalice	3,8	5,1
Conducte	27,6	24,1
Rezervoare de depozitare	23,7	15,8
Izolaţii	6,2	3,2
Total	100%	100%
Costul total al utilajelor enumerate din costul total al investiţiei	50,4%	52,8%

— capacităţile de producţie ale noilor instalaţii pentru produsele principale sînt din ce în ce mai mari.

O analiză a evoluţiei acestora în perioada 1950—1965, precum şi previziunile pînă în anul 1970, pentru instalaţiile de amoniac şi etilenă, duc la următoarele concluzii:

Anul	Capacitate, mii t/an	
	amoniac	etilenă
1950	180	80
1955	180	120
1960	200	200
1965	330	220
1970	550	500

★

Anul acesta, în Japonia, lîngă Tokuyama, se va pune în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurarea etilenei printr-un procedeu propriu pus la punct de către Societatea Toyo în cursul anului trecut. Noua instalaţie va dispune de o capacitate de producţie de 36 000 t/an. Procedeul Toyo constă din obţinerea dicloretanului urmată de cracarea acestuia în clorură de vinil şi acid clorhidric. Acidul clorhidric rezidual amestecat cu aer şi etilenă formează dicloretan şi apă. Dicloretanul este supus cracării cu formare de clorură de vinil şi acid clorhidric. Randamentul în dicloretan prin oxiclorurare este de peste 96% într-un reactor multitubular, în care catalizatorul este aşezat într-un pat fix. Se afirmă că randamentele bune obţinute se datoresc unui nou catalizator, care prezintă simultan avantajul unei mari selectivităţi şi al unei durate îndelungate de utilizare. Instalaţia de oxiclorurare funcţionează la cîteva atmosfere, iar controlul temperaturii se face uşor deoarece nu apar supraîncălziri locale în masa de catalizatori. După afirmaţiile firmei, procedeul recent elaborat este mai avantajos decît cele ce pornesc de la acetilenă sau de la amestecul acetilenă-etilenă, chiar pentru capacităţi de producţie relativ mici.

★

Dintr-un studiu efectuat recent cu privire la consumul mondial de energie rezultă că, în comparaţie cu anul 1962, în care acesta a atins 4,56 miliarde t combustibil convenţional, în anul 1970 acesta va atinge 6,63 miliarde t. Pentru anul 1985 se prevede un consum de 11 miliarde t, iar pentru anul 2 000 — un consum de 17,26 miliarde t. Pe ţări şi continente se întrevede ca ţările socialiste să cunoască creşterea cea mai mare a consumului în comparaţie cu ţările capitaliste. Astfel, în timp ce în ţările din vestul Europei creşterea consumului de energie exprimat în miliarde t combustibil convenţional va fi de la 0,91 la 2,17 în perioada 1962—2000, în U.R.S.S. şi în ţările socialiste din Europa acesta va creşte în aceeaşi perioadă de la 1,01 la 3,59 miliarde t combustibil convenţional. O situaţie similară se întrevede şi în Asia. Astfel, în ţările socialiste consumul de energie va creşte în aceeaşi perioadă de la 0,41 la 4,05 miliarde t combustibil convenţional, în timp ce pentru restul ţărilor de pe continentul asiatic (Japonia, Coreea de Sud, Taiwanul, India, Pakistanul etc.) consumul de energie va creşte numai de la 0,3 la 1,5 miliarde t combustibil convenţional.

Pe structură, se estimează că, la nivelul anului 1985, combustibilii solizi vor acoperi 25% din necesar, combustibilii lichizi circa 33%, gazele naturale 25%, centralele hidroelectrice 14%, iar centralele nucleare 13% din producţia mondială de energie.

★

Industria chimică se va dezvolta în R. S. Cehoslovacă în perioada 1966—1970 cu un ritm mediu anual de 9,7%, faţă de 5,5% cît este ritmul mediu anual al întregii industrii. Printre noile instalaţii care urmează să se construiască figurează şi o instalaţie de oxosinteză, cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an butanol şi 10 000 t/an 2-etilhexanol, ce urmează a fi livrată de firma japoneză Mitsubishi.

Valoarea furniturii este estimată la 168 mil. dolari. Uzina urmează a se construi la Most, în apropiere de Praga.

★

La mijlocul anului trecut a fost pusă în funcțiune în S.U.A. o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 600 t/zi, care se afirmă că va realiza o reducere a costului de producție mai accentuată decît cea a instalațiilor uzuale, ca urmare a introducerii turbocompresoarelor la comprimarea gazului de sinteză. Alte îmbunătățiri tehnologice permit o mai bună recuperare a energiei, precum și realizarea unor presiuni de lucru mai reduse (220 at). Alte 20 de instalații similare urmează să se construiască pînă la sfîrșitul anului 1966, din care: nouă în S.U.A., una în Canada și alte cinci în Europa, din care trei în Anglia.

★

Consumul de polipropilenă al S.U.A. a crescut în anul 1965 cu circa 30% față de anul 1964, atingînd 135 000 t față de o capacitate de producție de aproximativ 250 000 t. Pentru anul 1970 se estimează că se vor consuma între 350 000 și 400 000 t. Repartiția consumului de polipropilenă pe principalii consumatori în anul 1964 a fost următoarea: articole prin injectare 35,4%, fibre 25%, folii 16,6%, profile 4,1%, conducte și armături 1,5%, electroizolanți 0,4%, alte utilizări 17%.

★

În Anglia, concernul I.C.I. construiește la Runcorn o electroliză cu o capacitate de producție anuală de 200 000 t clor, ale cărei investiții sînt estimate la circa 20 mil. dolari; o mare parte din producția de clor va fi consumată pe loc de o instalație de clorură de vinil, de asemenea în curs de construcție, care pornește de la etilenă.

★

La sfîrșitul anului 1966, Austria va dispune de o instalație proprie pentru fabricarea fibrelor esterice, care va costa aproximativ 3 mil. dolari. Instalația și procedeul aparțin firmei vest-germane Hoechst.

★

În 1964—1965 consumul de îngrășăminte cu azot în Republica Populară Chineză a fost de circa 900 000 t azot, dintre care circa jumătate a fost de producție indigenă. După prevederile pentru 1965—1966, consumul de îngrășăminte cu azot va crește la circa 1 200 000 t azot și va atinge cantitatea de 2 000 000—2 500 000 t azot în anul 1969—1970.

★

Un studiu recent efectuat în străinătate cu privire la mărimea capacităților de producție ale instalațiilor chimice noi duce la următoarele concluzii:

Ca urmare a dezvoltării rapide a capacităților de prelucrare a țițeiului și a gazelor naturale și a progreselor realizate în ingineria chimică, capacitățile de producție a liniilor tehnologice au crescut în industria chimică foarte rapid în ultimii ani pe plan mondial. Astfel, de exemplu, capacitatea maximă a reactorului pentru fabricarea stirenului a crescut de la 300 t/lună în anul 1953 la 5 000 t/lună în anul 1965.

Această tendință generală de folosire a liniilor tehnologice cu capacități de producție cît mai mari este determinată de următoarele avantaje:

— cheltuielile de industrializare se reduc pe unitatea de produs finit o dată cu creșterea capacității de producție a instalației, fapt care se reflectă cu repercusiuni pozitive în prețul de cost al produsului. După unele calcule, s-a constatat că, în medie, în industria chimică o creștere a capacității de producție a unei instalații de 10 ori permite reducerea cheltuielilor de industrializare cu 50—70%;

— investiția specifică se reduce prin creșterea capacității de producție, situație care se reflectă și în reducerea cotei de amortizare în prețul de cost;

— o influență mai mică, dar nu lipsită de importanță, o are și reducerea costului materiilor prime atunci cînd consumul acestora crește. Această scădere se datorește în primul rînd micșorării cheltuielilor de manipulare, transport și depozitare pe tona de produs, atunci cînd cantitățile consumate sînt mai mari;

— manopera este în mod practic aceeași la un anumit tip de instalație la capacități diferite.

Desigur că mărirea capacității de producție a instalațiilor nu prezintă numai avantaje. În țările capitaliste această creștere prezintă și unele dezavantaje, dintre care cel principal constă în riscul de a nu se găsi consumatori pentru întreaga producție și a lucra cu instalații sub capacitatea nominală la care a fost proiectată, situație în care atît prețul de cost cît și efortul de investiții inițial nu apar justificate.

Un exemplu tipic de confirmare a concluziilor arătate îl constituie fabricarea oxidului de etilenă prin oxidarea directă a etilenei cu oxigen. Un studiu asupra costului investițiilor în raport cu variația capacității de producție arată că între capacitatea de producție de 12 000 și cea de 24 000 t/an valoarea de investiție crește cu 40%, în timp ce între capacitatea de producție de 24 000 și cea de 48 000 t/an valoarea de investiție crește cu 60%. În aceste investiții nu sînt cuprinse și instalațiile pentru obținerea oxigenului.

În ceea ce privește prețul de cost al oxidului de etilenă, acesta scade în funcție de capacitatea de producție, după cum urmează:

63,84 £/t la 6 250 t/an;
53,20 £/t la 12 500 t/an;
47,72 £/t la 25 000 t/an;
44,95 £/t la 50 000 t/an;
43,21 £/t la 100 000 t/an.

Această variație nu se datorește variației costului materiilor prime care rămîn pe tona de etilenoxid, aceleași pentru oricare din capacitățile analizate, ci reducerii cheltuielilor de industrializare, care scad de la 25,97 £/t la o capacitate de producție de 6 250 t/an la 15,33 £/t pentru o capacitate de producție de 12 500 t/an, respectiv 9,85 £/t pentru o capacitate de producție de 25 000 t/an. În cazul unei capacități de producție de 50 000 t/an cheltuielile de industrializare scad la 7,07, respectiv 5,34 £/t în cazul unei capacități de producție de 100 000 t/an.

★

În anul 1965 producția de gaze naturale a Uniunii Sovietice a atins 130 000 mil. m³, iar pentru anul 1970 se prevede o creștere a producției la 240 000 mil. m³. Explorările efectuate în ultimii ani au permis descoperirea și punerea în exploatare a unor noi cîmpuri de gaze în Turkmenia, Uzbekistan și în vestul și estul Siberiei. În prezent 30% din producția de gaze naturale a Uniunii Sovietice este asigurată de Ucraina, în special de zăcămintele din regiunea Lwow și Harkov. Complexul de îngrășăminte azotoase de la Pulawy din Republica Populară Polonă este alimentat cu gaze naturale din aceste zăcăminte. În Uniunea Sovietică există o vastă rețea de conducte care depășește 40 000 km. În anii care urmează, această rețea va fi extinsă cu încă 40 000 km. Cel mai lung gazoduct care va fi pus în curînd în funcțiune va avea 7 000 km și va lega republicile din Orientul Mijlociu cu cele din apusul Uniunii Sovietice.

Cărți noi

C. LITEANU:

Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ediția a IV-a, București, Editura de stat didactică și pedagogică, 1964, 687 p., 74 fig., 116 tabele

Lucrarea prof. dr. Candin Liteanu de la Universitatea din Cluj a reapărut în 1964 în cea de-a patra ediție, mult dezvoltată teoretic și practic față de edițiile anterioare.

Deși destinată studenților de la facultățile cu profil de chimie, cartea constituie în același timp și un sprijin pentru toți specialiștii care doresc să-și îmbogățească cunoștințele cu teoriile și practica volumetriei moderne.

Materialul teoretic și practic al volumetriei este prezentat cititorului în șase capitole și o anexă. Fiecare capitol începe cu o parte teoretică, cu deducții concise, dar clare, și în care se discută diferitele noțiuni sau parametri care găsesc o aplicare în capitolul respectiv. Pe această bază se dau diferitele calcule care permit o asimilare concretă și mai ușoară a problemelor studiate și care sînt apoi ilustrate printr-o serie de metode moderne de analiză volumetrică, judicios alese; metode care au o valoare practică; metode care se pretează bine la o discuție didactică și care ilustrează mai clar considerațiile teoretice, ca, de exemplu, determinarea clorurilor după Volhard, titrarea complexometrică succesivă a amestecului de fier și aluminiu; metode care reflectă bine specificul analizei chimice moderne, care folosește uneori reacții diferite chiar în cadrul unei singure metode, ca, de exemplu, determinarea acidului boric, a aminoacizilor, determinarea complexometrică a metalelor alcaline etc.

Trebuie remarcată contribuția originală a autorului, în special în partea teoretică și de interpretare, ca, de exemplu, deducerea unor formule noi pentru calculul erorilor de titrare acido-bazică, titrarea amestecurilor de acizi, titrarea sărurilor cu hidroliză, teoria funcționării indicatorilor redox ireversibili etc.

În capitolul I «Generalități», după ce se discută prelucrarea statistică a rezultatelor analizei chimice folosind diferite legi de distribuție (Gauss, Student etc.) și se dau exemple concrete pentru eliminarea rezultatelor îndoielnice, compararea metodelor de analiză etc., se indică o serie de probleme teoretice și practice utile fiecărui chimist analist, ca, de exemplu, echivalent-gram, titru, factor, substanțe-etalon, curățarea vaselor, verificarea vaselor, efect salin secundar etc. Capitolul II tratează volumetria prin reacții de neutralizare, după ce se discută amănunțit noțiunile de *p*H, hidroliză, soluții-tampon etc. O atenție deosebită este acordată teoriei și folosirii practice a indicatorilor acido-bazici, precum și erorilor de titrare pentru toate cazurile generale. Problemele acidimetriei și alcalimetriei sînt prezentate succint, pe tipurile principale de titrări, dîndu-se în fiecare caz exemple concrete. S-a dezvoltat teoria titrării sărurilor cu hidroliză acidă și alcalină, considerînd sărurile cu hidroliză ca acizi și baze Usanovici. Acest fapt a permis unificarea teoriei acestor săruri cu aceea a titrării acizilor și bazelor Ostwald. Tot în acest capitol se tratează unele metode de titrare în care se folosește efectul salin secundar. Mai trebuie menționată și folosirea pe scară largă a procedeelor grafice pentru alegerea indicatorilor.

Capitolul III prezintă volumetria prin reacții de oxidoreducere. După o amplă introducere și discutare a noțiunilor și parametrilor generali (potențiale normale, sisteme redox, *r*H, pOx, stabilitatea oxidanților și reducătorilor în apă, indicatori redox ireversibili, indicarea sfîrșitului titrării fără consum de reactivi etc.), se tratează pe larg principalele metode oxidimetrice și reductometrice. Acest capitol a fost dezvoltat și completat cu unele metode moderne, ca vanadatometria, titanometria, heliantometria, hidrazinometria, hidrochinonometria etc.

În capitolul IV se tratează volumetria prin reacții cu formare de precipitate, acordîndu-se o dezvoltare mai mare teoriei funcționării indicatorilor folosiți în titrimetria de precipitare.

Capitolul V conține volumetria prin reacții cu formare de complecși (complexometrie). După tratarea complexometriei clasice s-a dezvoltat mult capitolul de chelatometrie. Titrărilor cu complexoni le-a fost acordat un volum mare, în special diferitelor aspecte teoretice și practice ale acestor titrări. De asemenea sînt indicate metodele pentru determinarea complexometrică a anionilor și a substanțelor organice.

Capitolul VI se ocupă cu volumetria prin reacții cu formare de combinații puțin disociate (mercurimetria). O atenție deosebită se acordă sistemelor de indicare a sfîrșitului titrării, introducîndu-se și indicatorii sisteme redox.

Anexa tratatului cuprinde titrările cu punct final extras și procedeele uzuale pentru determinarea intervalului de viraj al indicatorilor. De asemenea, sînt date o serie de tabele cu constantele cele mai folosite în chimia analitică: greutățile atomice ale elementelor (în scara carbon-14, cu ajutorul cărora s-au efectuat toate calculele din tratat), constantele de disociere ale unor acizi, baze, amfoliți și combinații complexe, potențiale normale redox și solubilități.

Fiecare capitol cuprinde numeroase curbe de titrare care sînt interpretate pe larg. Se poate observa că prezenta ediție a lucrării se referă într-o măsură mult mai mare decît edițiile precedente la determinarea substanțelor organice. Se subliniază în acest mod caracterul unitar și general valabil al teoriilor și metodelor chimiei analitice pentru toate domeniile chimiei.

În cuprinsul cărții se dau și unele indicații bibliografice pentru teoriile și metodele mai importante, mai ales în cazul în care se marchează un moment deosebit în problema prezentată.

Tratatul profesorului dr. Candin Liteanu, prin ținuta sa științifică și orizontul teoretic pe care îl deschide în fața cititorului, reflectă cu prisosință concepția autorului. «O cunoaștere temeinică a teoriei constituie firul călăuzitor al chimistului analist în activitatea sa practică, ajutîndu-l nu numai să înțeleagă și să adopte metode deja cunoscute condițiilor de lucru, dar și să elaboreze metode de analiză menite ca, alături de alte măsuri, să perfecționeze activitatea întreprinderii sau instituției unde lucrează».

I. TOMA, A. CONSTANTINESCU și A. TOVI:

Tehnologia acidului azotic. Editura didactică și pedagogică, București, 1965, 311 p., 146 fig., 96 tab., format 240 × 170 mm

Apariția lucrării «Tehnologia acidului azotic» pentru studenții institutelor politehnice din țara noastră se înscrie pe linia sprijinirii formării de cadre noi. Cuprinzînd diferite aspecte ale tehnologiei acidului azotic, autorii au reușit să realizeze o lucrare completă cu privire la această industrie deosebit de importantă. Modul de prezentare a diverselor faze de fabricare a acidului azotic este similar, și anume: bazele teoretice ale procesului, factorii care influențează acea fază și aparatura în care are loc. În acest mod sînt expuse procesele de oxidare catalitică a amoniacului, formarea oxizilor superiori ai azotului, obținerea acidului azotic diluat din oxizii de azot, sinteza directă a acidului concentrat etc.

Pentru cunoașterea bazelor teoretice ale procesului, sînt indicate reacțiile care au loc și mecanismul lor cu considerentele termodinamice și cinetice privitoare la aceste reacții și factorii care influențează echilibrul reacției și viteza de reacție. În continuare sînt studiați factorii care influențează faza tehnologică respectivă. Rolul fiecărui parametru tehnologic și domeniul optic în condiții industriale sînt evidențiate în mod deosebit, fiind date și numeroase diagrame de o deosebită utilitate practică, ca și relațiile matematice necesare.

La prezentarea aparaturii folosite în instalațiile industriale sînt scoase în evidență caracteristicile constructive optime și cele mai indicate materiale de construcție. Ar fi fost bine dacă s-ar fi dezvoltat și unele aspecte ale coroziunii diverselor materiale de construcții cercetate, scoțîndu-se astfel în evidență alegerea acelor materiale pe care autorii precizează că sînt folosite în construcțiile industriale.

Procedeele industriale de fabricare a acidului azotic sînt redate sistematic și complet, prezentîndu-se schemele tehnologice adoptate în fiecare procedeu și subliniindu-se în mod deosebit cele aplicate în unitățile noastre industriale. Urmărirea fluxului tehnologic este ușurată de numeroase scheme însoțitoare, fiind precizați parametrii tehnologici în fiecare caz. Faptul că sînt arătate capacități de instalații și condiții specifice care au determinat adoptarea unuia sau altuia dintre procedee este meritoriu. Prezentarea consumurilor

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

specifice pentru fiecare procedeu aplicat industrial contribuie mult la formarea unei priviri de ansamblu juste în această industrie.

De asemenea sînt indicate tendinţele noi în tehnologia fabricării acestui acid, subliniindu-se noile procedee care urmăresc reducerea preţului de cost prin oxidarea directă a azotului atmosferic. S-a dat atenţie deosebită şi aspectelor legate de automatizare şi de valorificarea deşeurilor, în speţă a gazelor reziduale.

Urmărind să cuprindă toate aspectele tehnologiei acidului azotic, autorii au reuşit să alcătuiască o lucrare valoroasă, care serveşte în egală măsură cadrele care se pregătesc pentru conducerea instalaţiilor din această industrie cît şi celor care în prezent îndeplinesc această funcţie. Faptul că au fost prezentate, alături de tehnologiile aplicate la noi în ţară, şi alte procedee moderne aplicate în străinătate sau numai brevetate constituie un merit al cărţii, care astfel serveşte ca o bună documentare pentru cei interesaţi.

Cărţi noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei chimice şi petroliere

Bouquerel, F. L'étude des marchés au service des entreprises. Tome I, II, III. Studierea pieţelor în folosul întreprinderilor, I, II, III, Paris, Presses Universitaires de France. 1964, 471, 500, 530 p.

Lurie, I. I. Spravocinik po analiticeskoi himii. Manual de chimie analitică, Moskva, Izdatelstvo « Himiia », 1965, 389 p.

Veksler, M. A. şi Denisov. S. S. Avtomatizaţia himiceskih analizov restvorov. Automatizarea analizelor chimice ale soluţiilor, Moskva, Izdatelstvo « Himiia », 1965, 247 p.

Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, Band X/3 Stickstoffverbindungen, Teil 3. Metode ale chimiei organice, X/3. Compuşii azotului, partea 3, Stuttgart, Georg Thieme, Verlag, 1965, 971 p.

Ubbelode, A. R. şi Liuis, F. A. Grafit i evo kristalliceskie soedineniia. Grafitul şi compuşii săi cristalini. Traducere din limba engleză, Moskva, Izdatelstvo « Mir », 1965, 256 p.

Srader, G. Noviie fosfororganiceskie insektitidî. Noi insecticide organice cu fosfor. Traducere din limba germană, Moskva, Izdatelstvo « Mir », 1965, 488 p.

Muraci, N. N. ş.a. Metallurghiia olova. Metalurgia staniului, Moskva, Metallurghizdat, 1964, 351 p.

Saponitzki, S. A. Verwertung der Sulfitablaugen. Valorificarea leşiilor de sulfit, Leipzig, Fachbuchverlag, 1963, 145 p.

*** Handbuch der technischen Dokumentation und Bibliographie, Dritter Band B. Manual de documentare tehnică şi bibliografie, III, München, Tullach, Verlag Dokumentationen der Technik, 1965, 513 p.

Hassler, John, W. Activated carbon. Cărbune activ, New York, Chemical Publishing Company Inc., 1963, 397 p.

*** Farmacopeea germană
Ed. VII (Deutsches Arzneibuch 7.Ausgabe)

Începînd de la 1 ianuarie 1965 a intrat în vigoare pe teritoriul Republicii Democrate Germane farmacopeea germană, ed. VII. De la această dată au fost anulate toate normele şi dispoziţiile privitoare la calitatea medicamentelor în R.D.G., apărute în farmacopei mai vechi, suplimente etc., contrare normelor prevăzute în noua farmacopee.

Lucrarea are patru volume. Volumul I cuprinde un capitol privitor la metode generale de analiză (indicaţii de ordin tehnic, control fizic, reacţii de identitate şi puritate, metode de dozare, soluţii titrate, condiţii de păstrare, control biologic, sterilizare etc.) şi un al doilea capitol cu anexe (reactivi, indicatori, tabele de densităţi, lista monografiilor care, deşi au apărut în farmacopei mai vechi şi în suplimente, sînt valabile şi în cadrul ediţiei a VII-a, lista medicamentelor care trebuie păstrate separat sau la toxice etc.). Volumele II, III şi IV cuprind descrierea a 347 monografii de medicamente.

Noua ediţie a farmacopeei cuprinde noile descoperiri din domeniul terapeuticii, iar monografiile arată o exigenţă sporită pentru calitatea medicamentului.

Metodele propuse pentru identificarea, dozarea şi controlul purităţii medicamentelor sînt judicios alese, pentru a putea fi acceptate şi de farmacopeele moderne din alte ţări.

Pentru a ţine la zi farmacopeea cu ultimele noutăţi ale ştiinţei, în cadrul celor patru volume se folosesc foi perforate, care permit înlocuirea unui capitol sau a unei monografii, fără a face necesară tipărirea suplimentelor.

Farmacopeea a fost redactată de o comisie formată din 25 de specialişti din toate domeniile care au contingenţă cu medicamentul. Biroul acestei comisii a fost format din prof. dr. M. Poethke, preşedintele Societăţii de farmacie din R.D.G., ca preşedinte, prof. dr. F. Jung, prof. dr. R. Pohloudek-Fabini şi consilier farmaceutic dr. habil. J. Richter, ca membri şi consilier farmaceutic, dr. L. Kny, ca secretar.

Aşa cum rezultă şi din prefaţă « Farmacopeea germană ed. VII, tipărită în anul 1964, a fost elaborată în anii 1962 şi 1963, din ordinul Ministerului Sănătăţii, de Institutul german pentru cercetări farmaceutice (Deutsches Institut für Arzneimittelwesen) împreună cu Comisia medicamentului şi cu colaborarea institutelor farmaceutice şi farmacologice ale universităţilor şi academiilor, secţiilor ştiinţifice ale Academiei de Ştiinţe din Berlin şi ale Ministerului Sănătăţii, a farmaciştilor din oficine şi industrie şi a specialiştilor din domeniul veterinar ».

Noua ediţie a Farmacopeei germane este redactată la un înalt nivel ştiinţific şi este un exemplu al muncii de colaborare între toţi factorii interesaţi, în vederea îmbunătăţirii calităţii medicamentului.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

produce:

PENTRU AGRICULTURĂ:

- SUPERFOSFAT PULBERE
- SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE:

- ACID SULFURIC
- ACID SULFURIC CHIMIC
- FLUOSILICAT DE SODIU
- FLUORURĂ DE SODIU
- ACID FLUOSILICIC 20%
- UTILAJ CHIMIC

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

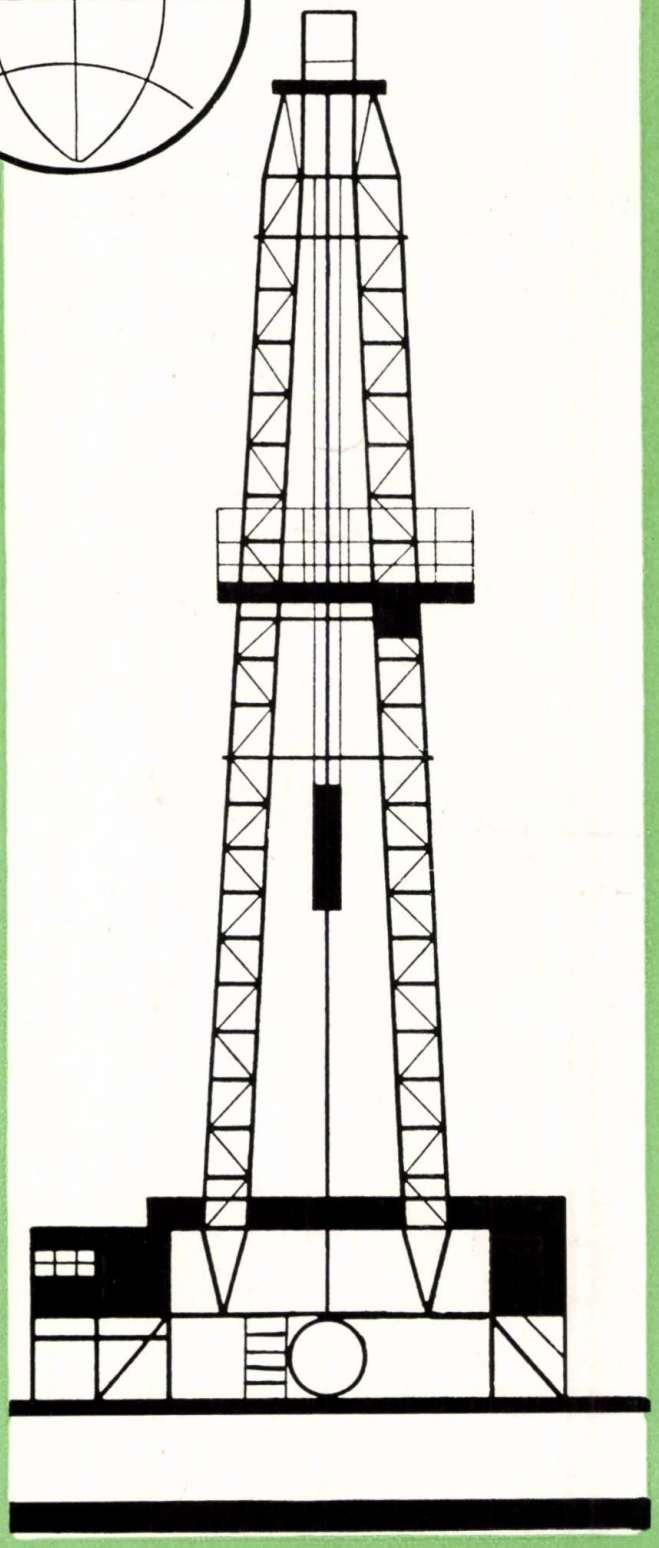
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piaţa Rosetti; Postfach: 802
Telex: 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE



assure grâce aux Instituts et aux Usines spécialisés de Roumanie, la construction de FABRIQUES ET d'INSTALLATIONS CHIMIQUES en effectuant à cet effet:

- les travaux de recherche;
- l'élaboration des projets;
- la livraison d'équipement et d'outillages;
- le montage et la mise en fonction des installations;
- la formation du personnel local d'exploitation

INDUSTRIALEXPORT

2, RUE GABRIEL PÉRI
BUCAREST — ROUMANIE
Téléphone 116 ◇ Telex 214

COMBINATUL CHIMIC—FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

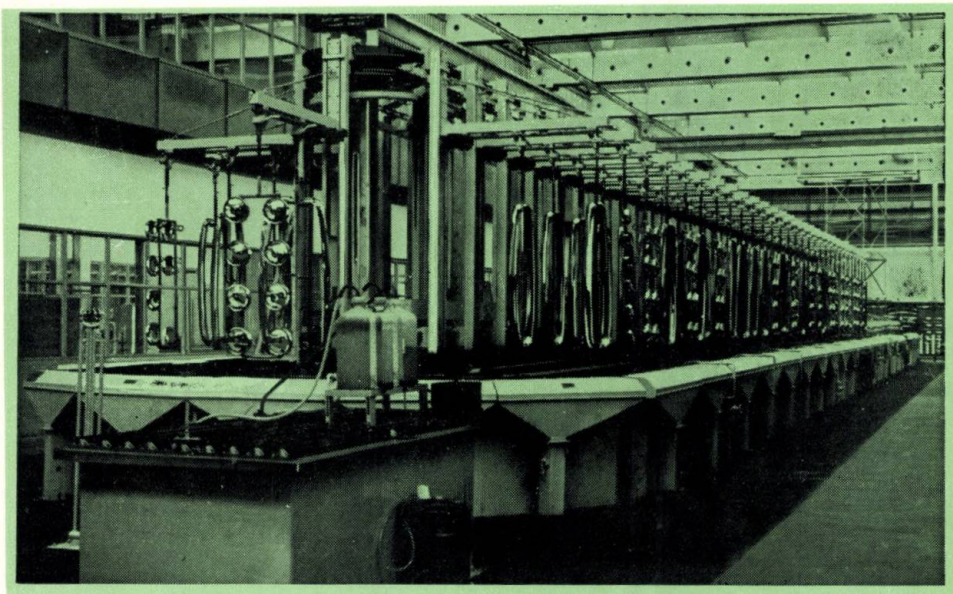
N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1966 LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ȘI GAZE

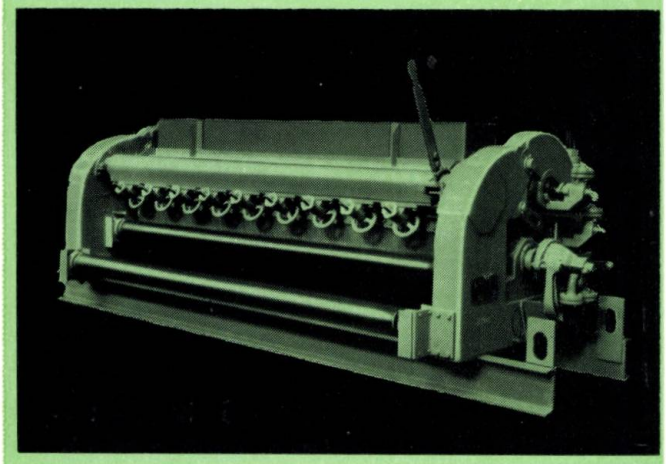
EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI MINISTERUL PETROLULUI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

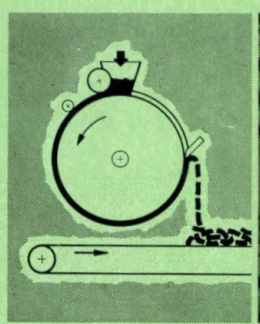
REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)
PETROL ȘI GAZE	LEI 160 (apariție lunară)

Pentru stoarcerea şi preuscarea produselor păstoase



Preuscător continuu pentru obţinerea unor produse permeabile la aer şi deshidratate. — Dispozitiv de cuplare pentru produse păstoase care se presează deosebit de greu. Creşterea apreciabilă a productivităţii uscătoarelor existente — 20 de mărimi constructive cu suprafeţe de 0,8 — 13,5 m^2.
Material de construcţie: oţel, oţeluri aliate.

Vă invităm să încercaţi aceste aparate.



Vă punem la dispoziţie cu plăcere prospectele altor tipuri de uscătoare din sortimentul nostru:
• Uscător cu valţuri crestate • Presă cu palete • Presă cu canturi • Presă rotativă • Uscător pneumatic • Atomizor pentru paste • Uscător în strat fluidizat • Uscător cu una sau mai multe benzi • Uscător cu bandă suspendată • Uscător cu valţuri • Răcitor cu valţuri • Uscător cu palete • Uscător cu talere • Uscător cu vid

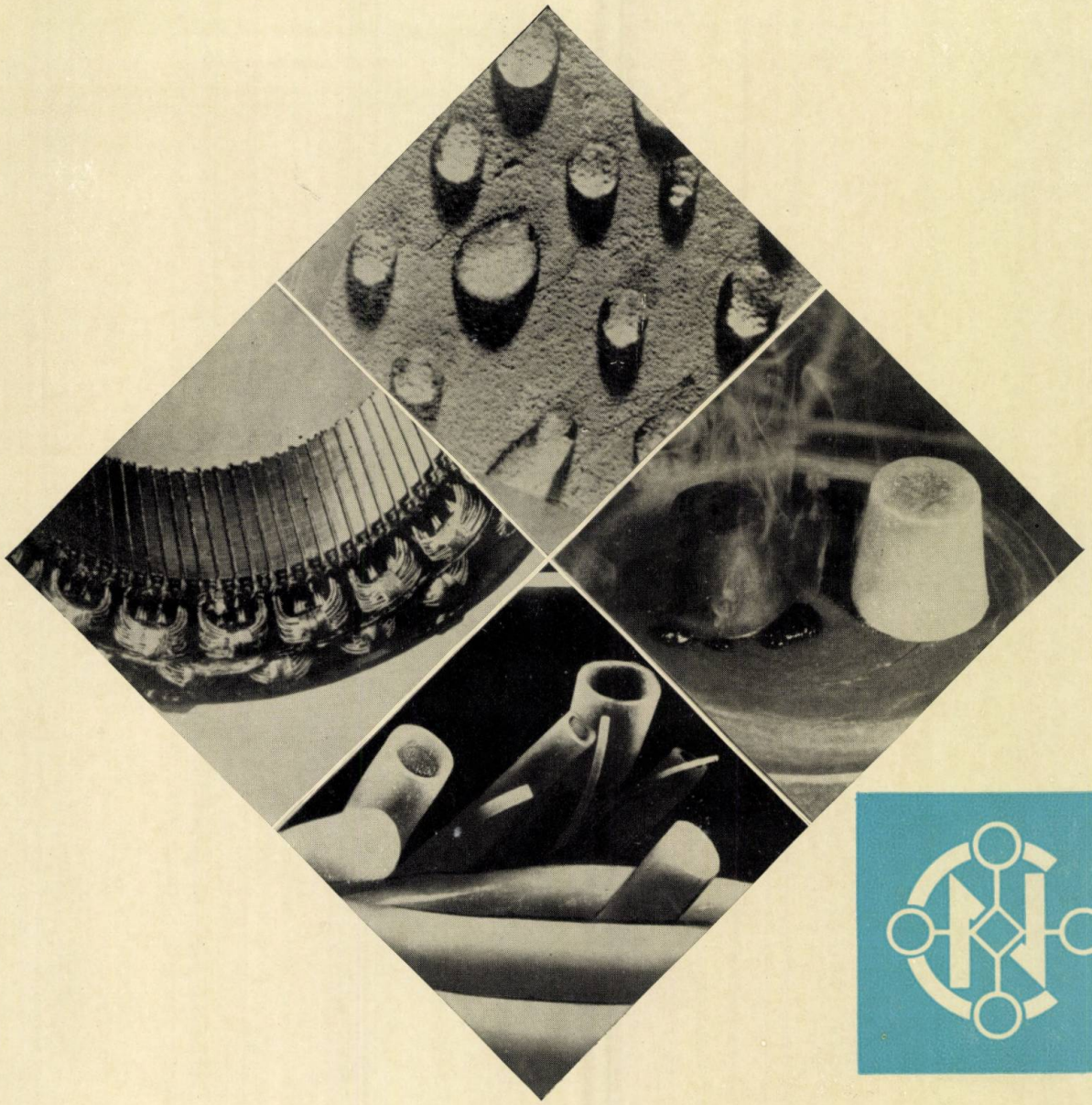
KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL
MUNCHEN-OBERMENZING · POSTFACH 20 · FS 05-23277
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.
Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.
La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134—135



nünchritzer silikone

SILICONII FABRICAȚI LA NÜNCHRITZ POSEDĂ PROPRIETĂȚI REMARCABILE

Cele peste 100 de produse au aplicații variate în numeroase ramuri ale industriei și științei moderne

- ULEIURI SILICONICE
- GRĂSIMI SILICONICE
- EMULSII DE ULEIURI SILICONICE
- CAUCIUC SILICONIC
- LACURI SILICONICE
- VOPSELE SILICONICE
- LUBRIFIANȚI SILICONICI
- ANTISPUMANȚI SILICONICI
- AGENȚI DE HIDROFOBIZARE SILICONICI

ALTE PRODUSE DIN SORTIMENTUL UZINEI NOASTRE:

- SILICAT DE ETIL 40
- METILDICLORSILAN
- TRICLORSILAN
- TETRACLORURĂ DE SILICIU
- BROMBENZEN
- ACID BROMHIDRIC TEHNIC

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ ✦ 8401 Nünchritz 2, über Riesa
✦ Republica Democrată Germană

Telefon: **Glaubitz Kreis Riesa 291** ✧ Adresa telegrafică: **Grundchemie Riesa-Nünchritz**
Telex: **Nünchritzchem 0 19 88 23**

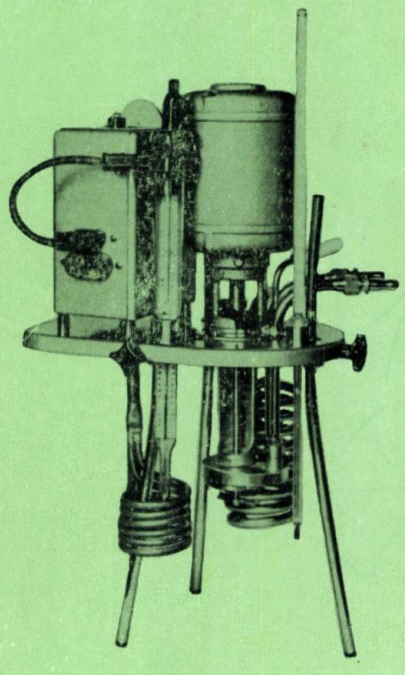
INFORMAȚII PENTRU EXPORT PRIN: Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie, 102 Berlin 2, Postfach 1505, Republica Democrată Germană

La Tîrgul din Leipzig: Tîrgul de produse tehnice, Hala 16 și Dresdner Hof, etajul 3

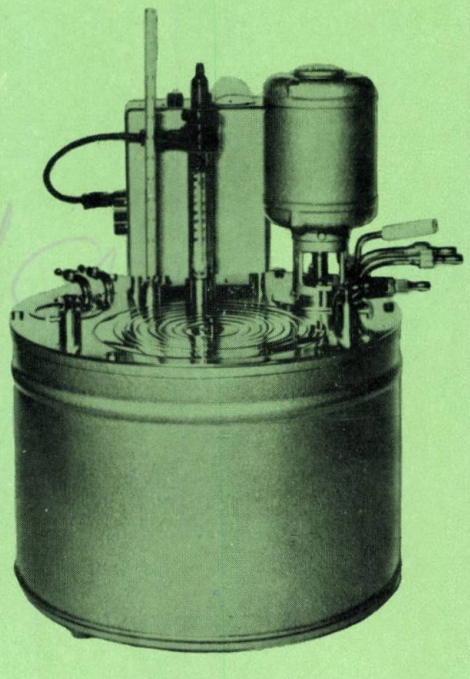
APLICAŢII UNIVERSALE
PRECIZIE
ECONOMICITATE

MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

Viscozimetru rotativ Rheotest



Termostat de imersie tip E 3 E



Ultratermostat tip NBE

Aparate eficace de control, măsurare și temperare pentru știință și cercetare în diverse institute și laboratoare uzinale din toate ramurile industriale, precum și pentru lucrări directe în producție:
Termostate cu recirculație de lichid
Aparate de măsură reologice (viscozimetre, consistometre)
Aparate pentru analiza lubrifianților și carburanților
Aparate generale de laborator

Exportator :

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT
FEINMECHANIK-OPTIK m.b.H.
102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

VEB Prüfgeräte-Werk Medingen

COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

1966 MAJ 16

PRODUS DE UZINA „Carbosin" COPȘA MICĂ

Negru de fum

CARBONEX

Se caracterizează:

PRIN REZISTENȚĂ SUPERIOARĂ LA RUPTURĂ ȘI ABRAZIUNE, PRIN SUPLEȚE

Proprietăți:

Adsorbția de iod, g/100 g	7,5—10
Adsorbția de ulei, ml/100 g	110—130
Materii volatile, %	4—6
Cenușă, %	0,06
Extract acetonă, % max.	2
Umiditate, % max.	2
Reziduu pe sita cu 15 525 ochiuri/cm², %	0,01
Volum specific aparent	350
Culoare, ° Cabot	90—93

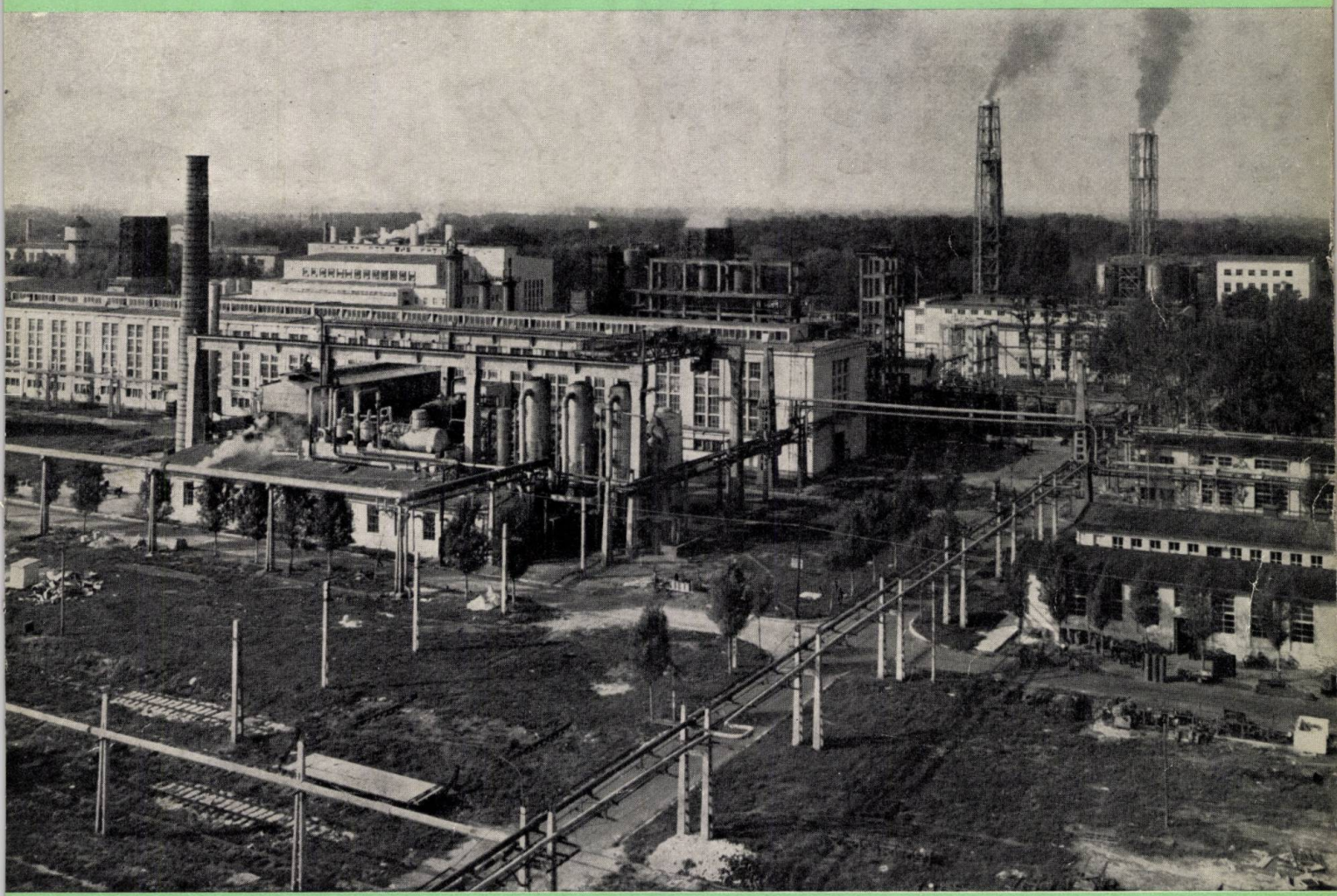
UZINA „CARBOSIN" — COPȘA MICĂ
RAIONUL MEDIAȘ
REGIUNEA BRAȘOV

E 1446

REFERÁLVA

REVISTA DE CHIMIE

R



vol. 17, p. 131—192 3 BUCUREŞTI
MARTIE 1966 ROMÂNIA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

OBSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

GH. FRUNZĂ 131–135 Contribuţii la studiul mecanismului de reacţie în sinteza acrilonitrilului prin procedeul adiţiei catalitice în fază lichidă

G. NICOLAU şi N. DINU 136–137 Obţinerea de monogliceride pure din produşi comerciali cu ajutorul ureei

E. IONESCU, V. PREDA şi GH. CHIRIŢĂ 137–143 Obţinerea îngrăşămintelor mixte pe granulatorul taler

I. MOLDOVAN şi M. MAN 144–148 Procedeu simplificat pentru obţinerea fosfaţilor alcalini de puritate avansată

M. CONSTANTINESCU 149–154 Desulfurarea gazelor naturale folosite pentru obţinerea gazului de sinteză necesar fabricării amoniacului

I. HODOR 155–159 Schimbul de căldură între *n* fluide

M. MUNTEANU 159–166 Agitatoare — criterii pentru alegerea agitatoarelor

AL. GH. IONESCU 167–169 Aspecte practice ale metodei de analiză prin conductivitate termică

B. CALMANOVICI 170–172 Studiu privitor la separarea amestecului gluconat de sodiu — glucoză cu ajutorul schimbătorilor de ioni

SCURTE COMUNICĂRI

N. ARSENESCU şi O. MAIOR 172 Săruri de ariltiaztioniu. Acţiunea monoclorurii de sulf asupra nitrozobenzenului

I. J. VASILESCU 173 Despre pseudohalocarbene

C. IONESCU, I. SCHWARTZ, T. ILIESCU şi I. PROINOV 173–174 Studiu asupra unor derivaţi de tiosemicarbazidă. O nouă metodă fotometrică pentru determinarea peroxizilor

R. VASILIEV, M. MANGU, I. BURNEA şi A. COSMIN 174–175 Dozarea sulfaproxilinei şi sulfamerazinei din produsul Dosulfin

P. IONESCU-STOIAN, I. CRUCEANU, C. RUSSU şi V. CIUPERCESCU 175 Determinarea vitaminei PP din boabele şi făina de grîu

D. BERŞADSCHI şi V. ŞTEFAN 176 Detectarea gaz-cromatografică a cantităţilor mici de eter izopropilic în alcool izopropilic

A. PAVEL 176–177 Influenţa dimensiunii particulelor solide asupra coeficientului de schimb de călură în strat fluidizat

G. COŞOVEANU 177 Dozarea fosfaţilor în apa cazanelor de abur

I. A. GERMAN şi N. CIOT 177–178 Metodă de analiză prin cromatografie de gaze a unor clorfenoli

D. POPESCU, I. IONESCU-SOLOMON şi M. VAENI 178 Dozarea 6-aminopurinei din comprimatele Leuco-4

PROTECŢIA MUNCII

179

CRONICĂ

180–182

ŞTIRI DIN INTREPRINDERI

182–183

DOCUMENTARE

184–189

INFORMAŢII ECONOMICE

189–191

CĂRŢI NOI

192

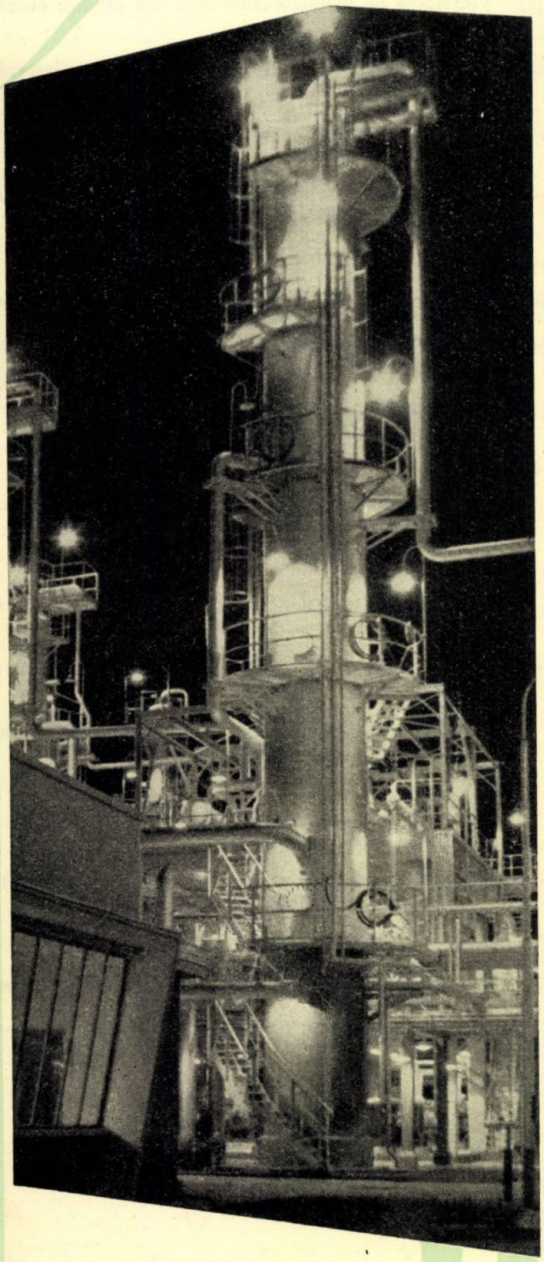
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic — Făgăraş.

Our frontcover shows a view of the chemical works Făgăraş.

Фото на 1-ой обложке: вид Фэгэрацского химического комбината.



INDUSTRIALEXPORT

supply upon request:

- complete petroleum refineries for producing either fuel, oils or both;
- complete refinery installations;
- equipment for refinery installations;
- designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered as well as for the training of operating personnel in similar installations of Romania.

Inquiries and requests for additional informations are to be addressed to:

INDUSTRIALEXPORT

2, Gabriel Péri Street
BUCHAREST — ROMANIA
Telephone 116—Telex 214
Telegrams « Indexport » — Bucharest

BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
RUMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET

Contents

GH. FRUNZĂ,
Contributions to the study of the reaction mechanism in the synthesis of acrylonitrile by catalytic addition in liquid phase 131

G. NICOLAU and N. DINU,
The obtention of pure monoglycerides from commercial products by means of urea 136

E. IONESCU, V. PREDA and GH. CHIRIŢĂ,
The obtention of mixed fertilizers by means of plate granulators 137

I. MOLDOVAN and M. MAN,
A simplified method of obtaining high-purity alkaline phosphates 144

M. CONSTANTINESCU,
Desulphuration of the natural gases used for obtaining the synthesis gas required for ammonia production 149

I. HODOR,
The heat exchange between *n* fluids 155

M. MUNTEANU,
The stirring. Stirrer choosing criteria 159

AL. GH. IONESCU,
Some practical aspects of the analysis method based on thermic conductivity 167

B. CALMANOVICI,
A study concerning the separation of the sodium gluconate-glucose mixture by means of ion exchangers 170

BRIEF REPORTS

N. ARSENESCU and O. MAIOR,
Arylthiazothionium salts. The action of sulfur monochloride on nitrobenzene 172

I. J. VASILESCU,
Concerning the pseudohalocarbenes 173

C. IONESCU, I. SCHWARTZ, T. ILIESCU and I. PROINOV,
A study concerning some thiosemicarbazide derivates. A new photometric method for peroxide determination 173

R. VASILIEV, M. MANGU, I. BURNEA and A. COSMIN,
The determination of sulphaproxiline and sulphomerazine from the dosulphine product 174

P. IONESCU-STOIAN, I. CRUCEANU, C. RUSSU and V. CIUPERCESCU
The determination of the PP vitamin in wheat grains and flour 175

D. BERŞADSCHI and V. ŞTEFAN,
Detecting low quantities of isopropylic ether in isopropylic alcohol by gas-chromatography 176

A. PAVEL,
The heat exchange coefficient in fluidified layer as influenced by the size of solid particles 176

G. COŞOVEANU,
Phosphate determination in steam boiler water 177

I. A. GERMAN and N. CIOT,
A method of analysing some chlorephenoles by gas chromatography 177

D. POPESCU, I. IONESCU-SOLOMON and M. VAENI,
The determination of 6-aminopurine in Leuco-4 tablets 178

LABOUR PROTECTION 179
CHRONICLE 180
DOCUMENTATION 184
ECONOMIC NEWS 189
NEW BOOKS 192

Gh. Frunză: Contributions to the study of the reaction mechanism in the synthesis of acrylonitrile by catalytic addition in liquid phase.

The paper contains a presentation of the synthesis process of acrylonitrile by the method of the direct catalytic addition in liquid phase as well as a critical analysis of some reaction mechanisms proposed for this method. A new reaction mechanism suggested by the author on the basis of theoretical and practical observations made in acrylonitrile synthesis installations is also presented. The reaction mechanism suggested reveals the heterolytical character of the hydrocyanic acid addition, the existence of several successive main stages with formation of some intermediate active products by reversible reactions. The acrylonitrile formation stage also accounts for the formation of numerous by-products, on the basis of some concurrent reactions of the ions present, to which the CN^- ion participates with the best chance.
The final conclusion points to the possibility of increasing the reaction yield by providing optimum conditions for the removal of the reaction product as soon as it builds up in the system.

Rev. Chim. 17, 3, p. 131.
D.C. 547.339.211.07

E. Ionescu, V. Preda and Gh. Chiriţă: The obtention of mixed fertilizers by means of plate granulators.

The way of calculating and the experimental results obtained in the production of binary mixed fertilizers with an N : P ratio of 1 : 1, from using solutions of ammonium nitrate in water or nitric acid, gaseous ammonia, sulphuric acid and superphosphate as raw materials are presented. Products with an N : P ratio of 13 : 13 and 20 : 20 have been obtained by using simple and concentrated superphosphate respectively. The originality of the method consists in the fact that all the main operations i.e. mixture of components, ammoniation, granulation and drying are achieved in a single apparatus – the plate granulator.

Rev. Chim. 17, 3, p. 137.
D.C. 631.893.12 : 66.099.2

I. Moldovan and M. Man: A simplified method of obtaining highpurity alkaline phosphates.

A method of obtaining high-purity alkaline (ammonium, sodium, potassium) phosphates by applying the liquid-liquid extraction for the moist purification with *n*-butanol of the phosphoric acid with about 30% P_2O_5 has been studied and worked out. From the organic extract which contains phosphoric acid, *n*-butanol and water, diammoniacal phosphates, dissodic phosphate or monopotassic phosphate are obtained by neutralization, under certain conditions and at a given *p*H value, with ammonia, sodium carbonate or potassium hydroxide. All the salts are in anhydrous form. The high purity of the products allows their utilization for most varied purposes. An experimental pilot station is now under construction.

Rev. Chim. 17, 3, p. 144.
D.C. 661.635.2

I. Hodor: The heat exchange between *n* fluids.

The problem of the heat exchange between *n* fluids is generalized in this paper. The results obtained allow to determine the temperature regime established in the case of the heat exchange between *n* fluids circulating in uni- and counterflow if the transport constants between the tubes k_{ij}, the product between the flow and the specific heat of each fluid and *n* distinct boundary conditions are known.

Rev. Chim. 17, 3, p. 155.
D.C. 536.22.022

M. Munteanu: Stirring. Stirrer choosing criteria.

A stirrer classification based on the scheme of flowing currents generated by different types of stirrers are presented. Some criteria for choosing the most adequate stirerr for a given unitary operation and the calculus of the power required by stirring are also given.

Rev. Chim. 17, 3, p. 159.
D.C. 66.022 : 621.929 : 542.61

Al. Gh. Ionescu: Some practical aspects of the analysis method based on thermic conductivity.

The basic principles of the conductometric cell used for the continuous quantitative analysis of binary gaseous mixtures are explained and the influence of different constructive and functional parameters on the sensitivity, stability and precision of the determinations is discussed. A gas analysis apparatus and the results obtained from its utilization are described in the second part of the paper.
The attention is drawn on the possibility of turning to account the convective transmission of heat as a means of improving the cell sensitivity.

Rev. Chim. 17, 3, p. 167.
D.C. 545.71 : 536.23.08

Содержание

Г. ФРУНЗА
К вопросу изучения механизма реакции при синтезе акрилонитрила способом каталического присоединения в жидкой фазе.... 131
Г. НИКОЛАУ и Н. ДИНУ,
Получение тонких моноглицеридов из товарных продуктов с помощью мочевины..... 136
Е. ИОНЕСКУ, В. ПРЕДА и Г. КИРИЦА,
Получение смешанных удобрений на тарельчатом грануляторе 137
Ю. МОЛДОВАН и М. МАН,
Упрощенный способ получения высокочистых щелочных фосфатов 144
М. КОНСТАНТИНЕСКУ,
Обессеривание природных газов, применяемых для получения синтез-газа, используемого в производстве аммиака 149
И. ХОДОР,
Теплообмен между флюидами 155
М. МУНТЯНУ,
Смесители. Критерии выбора смесителей 159
А. Г. ИОНЕСКУ,
Практические аспекты аналитического метода теплопроводимости 167
Б. КАЛМАНОВИЧ,
Исследование разделения смеси глюконат натрия — глюкоза с помощью ионообменников 170
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Н. АРСЕНЕСКУ и О. МАЙОР,
Соли арилтиазтиония. Действие монохлорида серы на нитробензол 172
И. Ж. ВАСИЛЕСКУ,
О псевдогалокарбенах 173
К. ИОНЕСКУ, И. ШВАРЦ, Т. ИЛИЕСКУ и И. ПРОИНОВ,
Изучение ряда производных тиосемикарбазида. Новый фотометрический метод определения пероксидов 173
Р. ВАСИЛЬЕВ, М. МАНГУ, И. БУРНЯ и А. КОСМИН,
Определение сульфапроксилина и сульфамеразина в препарате досульфин 174
П. ИОНЕСКУ-СТОЯН, И. КРУЧАНУ, К. РУСУ и В. ЧУПЕРЧЕСКУ,
Определение витамина РР в пшеничных зернах и в муке.... 175
Б. БЕРШАДСКИЙ и В. ШТЕФАН,
Газо-хроматографическое определение малых количеств изопропилового эфира в изопропиловом спирте 176
А. ПАВЕЛ,
Влияние размера твердых частиц на коэффициент теплообмена в псевдосжижженом слое 176
Г. КОШОВЯНУ,
Определение фосфатов в воде паровых котлов 177
И. А. ДЖЕРМАН и Н. ЧОТ,
Газо-хроматографический метод анализа ряда хлорфенолов... 177
Д. ПОПЕСКУ, И. ИОНЕСКУ-СОЛОМОН и М. ВАЕНЬ,
Опредеаение 6-аминопурина в таблетках Леуко-4..... 178
ОХРАНА ТРУДА..... 179
ХРОНИКА 180
ДОКУМЕНТАЦИЯ 184
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ..... 189
НОВЫЕ КНИГИ 192

Г. Фрунза: **К вопросу изучения механизма реакции при синтезе акрилонитрила способом каталитического присоединения в жидкой фазе.**

В статье освещается процесс синтезирования акрилонитрила методом непосредственного каталитического присоединения в жидкой фазе, а также приводится критический анализ ряда механизмов реакции, предложенный для этого способа. Вместе с тем, описывается новый предлагаемый авторами механизм реакции, основанный на ряде теоретических соображений и практических наблюдений, полученных на установках для синтезирования акрилонитрила. Предлагаемый механизм реакции подчеркивает гетеролитический характер присоединения синильной кислоты, наличие основных последовательных фаз, с образованием ряда промежуточных активных продуктов посредством обратимых реакций.
Стадия образования акрилонитрила одновременно объясняет образование целого ряда побочных продуктов, в результате реакций имеющихся в наличии ионов, в которых с наибольшей вероятностью участвует ион CN^-.
В заключение отмечается возможность повышения к.п.д. реакции путем обеспечения оптимальных условий вывода из системы продукта реакции, по мере его образования.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 547.339.211.07

Е. Ионеску, В. Преда и Г. Кирица: **Получение смешанных удобрений на тарельчатом грануляторе.**

Описывается способ расчета и экспериментально полученные результаты при изготовлении смешанных бинарных удобрений с соотношением N: P — 1:1, с использованием в качестве сырья растворов азотата аммония в воде или азотной кислоте, газообразного аммиака, серной кислоты и суперфосфата. В зависимости от использования обычного или концентрированного суперфосфата, получены продукты с соотношением N : P — 13:13, соответственно 20:20. Оригинальность способа состоит в том, что с его помощью осуществляются все основные операции: смешивание компонентов, аммонизация, гранулирование и сушка в едином аппарате — тарельчатом грануляторе.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 631.893.12 : 66.099.2

Ю. Молдован и М. Ман: **Упрощенный способ получения высокочистых щелочных фосфатов.**

Исследован и разработан способ получения щелочных фосфатов — аммония, натрия, калия — высокой степени чистоты, путем применения экстракции жидкость-жидкость для очистки *H*-бутанолом фосфорной кислоты влажным способом с примерно 30% P_2O_5. Из органического экстракта, содержащего фосфорную кислоту, *H*-бутанол и воду, нейтрализацией в известных условиях и при определенном значении *p*H с аммиаком, карбонатом натрия или гидратом калия получаются соответственно биаммиакальные фосфаты, двухнатриевый фосфат или монокалиевый фосфат, причем все эти соли безводные. Высокая степень чистоты получаемых продуктов обеспечивает их применение в самых разнообразных целях. В настоящее время разрабатывается конструкция экспериментальной полупромышленной установки.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 661.635.2

И. Ходор: **Теплообмен между и флюидами.**

В работе обобщается вопрос теплообмена между *n* флюидами. Полученные результаты позволяют определить температурный режим, устанавливающийся в случае теплообмена между *n* жидкостями, циркулирующими прямоточным и противоточным способом, если известны константы перемещения между трубками K_{ij}, произведение между дебитом и теплоемкостью каждого флюида и *n* различимых предельных условиях.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 536.22.022

М. Мунтяну: **Смесители. Критерии выбора смесителей.**

Приводится классификация смесителей, в основу которой положены схемы протекающих потоков, генерируемые различными конструкциями смесителей. Вместе с тем приводятся критерии выбора наиболее подходящего смесителя для той или иной операции и расчет необходимой для смешения мощности.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 66.022 : 621.929 : 542.61

А. Г. Ионеску: **Практические аспекты аналитического метода теплопроводимости.**

Освещаются основные принципы конструкции кондуктометрической ячейки для непрерывного количественного анализа бинарных газовых смесей; комментируется влияние различных конструктивных и функциональных параметров на чувствительность, устойчивость и точность определений.
Во второй части статьи описывается аппарат для анализа газов и соответствующие результаты, полученные при его применении. Обращается внимание на возможность использования конвекционной теплопередачи в целях повышения чувствительности ячейки.

Rev. Chim. 17, 3, p.
Д.К. 545.71 : 536.23.08

Inhalt

GH. FRUNZĂ
Beiträge zum Studium des Reaktionsmechanismus bei der Synthese des Acrylnitrils durch katalytische Addition in flüssiger Phase 131

G. NICOLAU und N. DINU,
Die Herstellung von Rein-Monoglyceriden aus technischen Produkten mit Hilfe von Harnstoff 136

E. IONESCU, V. PREDA und GH. CHIRIȚĂ,
Die Herstellung von Mischdüngemitteln im Tellergranulator 137

I. MOLDOVAN und M. MAN,
Ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von hochreinen Alkali-Phosphaten 144

M. CONSTANTINESCU,
Die Entschwefelung des zur Herstellung von Synthese-Gas für die Ammoniak-Fabrikation verwendeten Erdgases.... 149

I. HODOR,
Der Wärmeaustausch zwischen *n* Fluiden..... 155

M. MUNTEANU,
Die Rührer. Auswahlkriterien für Rührvorrichtungen 159

AL. GH. IONESCU,
Praktische Aspekte der Analysenmethode durch Wärmeleitfähigkeit 167

B. CALMANOVICI,
Studium der Trennung des Gemisches Natriumglukonat-Glucose mittels Ionenaustauschern 170

KURZREFERATE

I. J. VASILESCU,
Über Pseudohalocarbene..... 173

C. IONESCU, I. SCHWARTZ, T. ILIESCU und I. PROINOV,
Studium einiger Thiosemicarbazid-Derivate. Eine neue photometrische Methode zur Bestimmung der Peroxyde..... 173

R. VASILIEV, M. MANGU, I. BURNEA und A. COSMIN,
Die Bestimmung von Sulfaproxilin und Sulfamerazin im Präparat Dosulfin 174

P. IONESCU-STOIAN, I. CRUCEANU, C. RUSSU und V. CIUPERCESCU,
Die Bestimmung des Vitamins PP in den Weizenkörnern und Mehl..... 175

D. BERȘADSCHI und V. ȘTEFAN,
Der Gas-chromatographische Nachweis von kleinen Mengen Isopropyläther im Isopropylalkohol 176

A. PAVEL,
Der Einfluss des Durchmessers der festen Teilchen auf den Wärmeaustauschkoeffizienten in der Wirbelschicht.... 176

G. COȘOVEANU,
Die Bestimmung der Phosphate im Wasser der Dampfkessel 177

I. A. GERMAN und N. CIOT,
Die Bestimmung gewisser Chlorphenole durch Gas-Chromatographie..... 177

ARBEITSSCHUTZ..... 179
CHRONIK..... 180
DOKUMENTIERUNG 184
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 189
NEUE BÜCHER 192

Gh. Frunză: **Beiträge zum Studium des Reaktionsmechanismus bei der Synthese des Acrylnitrils durch katalytische Addition in flüssiger Phase.**

Im Artikel wird die Synthese des Acrylnitrils durch direkte katalytische Addition in flüssiger Phase, sowie eine kritische Analyse der verschiedenen, für dieses Verfahren vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen, dargelegt.
Der Verfasser schlägt einen neuen Reaktionsmechanismus vor, der die heterolytische Natur der Blausäure-Addition, sowie die verschiedenen sukzessiven Etappen der Bildung von aktiven Zwischenprodukten durch reversible Reaktionen umfasst.
Abschliessend wird darauf hingewiesen, dass eine Erhöhung der Reaktionsausbeute durch die optimalen Bedingungen für die kontinuierliche Abscheidung des Reaktionsproduktes möglich ist.

Rev. Chim. 17, 3, S. 131
D.K. 547.339.211.07

E. Ionescu, V. Preda und Gh. Chiriță: **Die Herstellung von Mischdüngemitteln im Tellergranulator.**

Es werden die Berechnungsart und Versuchsergebnisse bei der Herstellung von binären Mischdüngemitteln mit einem Verhältnis N : P = 1 : 1 dargelegt; als Rohstoffe dienten Ammoniumnitrat-Lösungen in Wasser oder Salpetersäure, Ammoniak-Gas, Schwefelsäure und Superphosphat. Im Falle von einfachem Superphosphat haben die Endprodukte ein Verhältnis N : P = 13 : 13, mit konzentriertem Superphosphat erzielt man N : P = 20 : 20. Das Verfahren ist originell dadurch, dass es alle wichtigen Operationen (Mischen der Komponenten, Ammonisierung, Granulierung und Trocknung) in einem Apparat — dem Tellergranulator — durchführt.

Rev. Chim. 17, 3, S. 137
D.K. 631.893.12 : 66.099.2

I. Moldovan und M. Man: **Ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von hochreinen Alkali-Phosphaten.**

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen Alkali-Phosphaten (Natrium, Ammonium und Kalium-Phosphaten) untersucht und ausgearbeitet, welches als Grundlage die Reinigung der Phosphorsäure mit zirka 30% P_2O_5 auf feuchtem Wege mittels Extraktion flüssig-flüssig mit *n*-Butanol vornimmt. Aus dem organischen Extrakt, welches Phosphorsäure, *n*-Butanol und Wasser enthält, werden die Diammonphosphate, bezw. Dinatriumphosphat oder Monokaliumphosphat durch Neutralisierung unter bestimmten Bedingungen und *p*H-Wert mit Ammoniak, kalzinierter Soda oder Kaliumhydroxid, erhalten. Alle Salze fallen in wasserfreier Form an. Die hohe Reinheit der Produkte bedingt ihre vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Eine experimentelle Versuchsanlage befindet sich im Bau.

Rev. Chim. 17, 3, S. 144
D.K. 661.635.2

I. Hodor: **Der Wärmeaustausch zwischen *n* Fluiden.**

Im Artikel wird das Problem des Wärmeaustausches zwischen *n* Fluiden verallgemeinert. Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Bestimmung des sich im Falle des Wärmeaustausches zwischen *n* Fluiden ansetzenden Temperaturregimes (die Fluide fliessen sowohl im Gleich- — als auch im Gegenstrom) wenn die Transportkonstanten k_{ij} zwischen den Rohren, das Produkt zwischen Durchfluss und spezifischer Wärme jedes Fluids sowie *n* bestimmte Grenzbedingungen bekannt sind.

Rev. Chim. 17, 3, S. 155
D.K. 536.22.022

M. Munteanu: **Die Rührer. Auswahlkriterien für Rührvorrichtungen.**

Es wird eine Klassifizierung der Rührer gegeben welche als Grundlage die Schemen der Fliessströme, die von verschiedenen Rührern hervorgerufen werden, benützt.
Es werden anschliessend Auswahlkriterien für Rührer, die für verschiedene einheitliche Operationen geeignet sind, angegeben und die Berechnung der Rührkraft beschrieben.

Rev. Chim. 17, 3, S. 159
D.K. 66.022 : 621.929 : 542.61

Al. Gh. Ionescu: **Praktische Aspekte der Analysenmethode durch Wärmeleitfähigkeit.**

Es werden die Grundlagen einer konduktometrischen Zelle zur kontinuierlichen quantitativen Analyse von binären Gasgemischen beschrieben und der Einfluss der verschiedenen konstruktiven und funktionellen Parameter auf die Empfindlichkeit, Stabilität und Genauigkeit der Bestimmungen erörtert. Im zweiten Teil des Artikels werden ein Apparat für die Gasanalyse und die erzielten Ergebnisse beschrieben.

Rev. Chim. 17, 3, S. 167
D.K. 545.71 : 536.23.08

Sommaire

GH. FRUNZA,
Contributon à l'étude du mécanisme de réaction de la synthèse du nitrile acrylique par le procédé d'addition catalytique en phase liquide..... 131

G. NICOLAU et N. DINU,
Obtention à l'aide de l'urée, de monoglycérides pures à partir de produits commerciaux..... 136

E. IONESCO, V. PREDA et GH. CHIRITA,
Obtention des engrais mixtes sur granulateur à plateaux..... 137

I. MOLDOVAN et M. MAN,
Procédé simplifié d'obtention des phosphates alcalins à haute pureté..... 144

M. CONSTANTINESCO,
Désulfurisation des gaz naturels employés à l'obtention du gaz de synthèse nécessaire pour la fabrication de l'ammoniac 149

I. HODOR,
Echange de chaleur entre *n* fluides 155

M. MUNTEANU,
Les agitateurs. Critères pour le choix des agitateurs 159

AL. GH. IONESCO,
Aspects pratiques de la méthode d'analyse par conductibilité thermique..... 167

B. CALMANOVICI,
Etude de la séparation du mélange gluconate de sodium-glucose, à l'aide des échangeurs d'ions..... 170

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. J. VASILESCO,
Les pseudohalocarbènes 173

C. IONESCO, I. SCHWARTZ, Г. ILIESCO et I. PROINOV,
Etude de certains dérivés de la thiosemicarbazide. Une nouvelle méthode photométrique de dosage des peroxydes 173

R. VASILIEV, M. MANGU, I. BURNEA et A. COSMIN,
Dosage de la sulfaproxiline et de la sulfamerazine dans le produit dosulfin 174

P. IONESCO-STOIAN, I. CRUCEANU, C. RUSU et. V. CIUPERCESCO,
Dosage de la vitamine PP dans les grains et la farine de blé..... 175

D. BERŞADSCHI et V. ŞTEFAN,
Detection par chromatographie dans les gaz, de faibles quantités d'éther isopropylique dans l'alcool isopropylique.. 176

A. PAVEL,
Influence de la dimension des particules solides sur le coefficient d'échange de chaleur en couche fluidisée..... 176

G. COSOVEANU,
Dosage des phosphates dans l'eau de chaudières à vapeur..... 177

I. A. GERMAN et N. CIOT,
Méthode d'analyse, par chromatographie dans les gaz, de certains chlorophénols 177

SÉCURITÉ DU TRAVAIL 179
CHRONIQUE 180
DOCUMENTATION 184
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 189
LIVRES NOUVEAUX 192

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÂNE * BIBLIOTECA CENTRALĂ * 1883

Gh. Frunza: **Contribution à l'étude du mécanisme de réaction de la synthèse du nitrile acrylique par le procédé d'addition catalytique en phase liquide.**

Dans cet article on présente le procédé de synthèse du nitrile acrylique par la méthode d'addition catalytique directe en phase liquide, ainsi qu'une analyse critique de certains mécanismes de réaction proposés pour ce procédé. On présente, de même, un nouveau mécanisme de réaction proposé par les auteurs sur la base d'observations théoriques et pratiques faites sur les installations de synthèse du nitrile acrylique.

Le mécanisme de réaction proposé souligne le caractère hétérolytique de l'addition de l'acide cyanhydrique, l'existence de stades principaux successifs, avec formation de produits actifs intermédiaires par réactions reversibles. Le stade de formation du nitrile acrylique explique aussi la formation de nombreux produits secondaires, sur la base de certaines réactions concurrentes des ions en présence auxquelles participent surtout l'ion CN^-.

En conclusion, on montre la possibilité d'augmenter le rendement de la réaction en assurant des conditions optima pour éliminer le produit de réaction au fur et à mesure de sa formation dans le système.

Rev. Chim. 17, 3, p. 131
C.D. 547.339.211.07

E. Ionesco, V. Preda et Gh. Chirita: **Obtention des engrais mixtes sur granulateur à plateaux.**

On présente la méthode de calcul et les résultats obtenus expérimentalement dans la production de engrais mixtes binaires à rapport N: P = 1: 1, en employant comme matières premières des solutions de nitrate d'ammonium dans l'eau ou l'acide nitrique, de l'ammoniac gazeux, de l'acide sulfurique et du superphosphate. Suivant qu'on utilise le superphosphate simple ou concentré, on obtient respectivement des produits d'un rapport N: P = 13: 13 et 20: 20. Ce procédé présente l'originalité de réaliser toutes les opérations principales: mélangeage des composants, ammonisation, granulation et séchage dans un seul appareil: le granulateur à plateaux.

Rev. Chim. 17, 3, p. 137
C.D. 631.893.12: 66.099.2

I. Moldovan et M. Man: **Procédé simplifié d'obtention des phosphates alcalins à haute pureté.**

On a étudié et mis au point un procédé d'obtention des phosphates alcalins — d'ammonium, sodium potassium — à haute pureté, en appliquant l'extraction liquide-liquide à la purification, par le *n*-butanol, de l'acide phosphorique par voie humide à 30% de P_2O_5 environ. A partir de l'extrait organique qui contient de l'acide phosphorique, du *n*-butanol et de l'eau, par neutralisation dans certaines conditions et à une certaine valeur de *p*H par de l'ammoniac, du carbonate de sodium ou de l'hydroxyde de potassium, il résulte respectivement des phosphates diammoniacaux, du phosphate disodique ou du phosphate monopotassique, tous ces sels étant sous forme anhydre. La haute pureté des produits permet leur emploi dans les domaines les plus divers. Une installation expérimentale-pilote es en cours de réalisation.

Rev. Chim. 17, 3, p. 144
C.D. 661.635.2

I. Hodor: **Echange de chaleur entre *n* fluides.**

Dans le présent travail, on généralise le problème de l'échange de chaleur entre *n* fluides. Les résultats obtenus permettent de déterminer le régime de températures qui s'établit dans le cas de l'échange de chaleur entre *n* fluides qui circulent en équi- et contrecourant, si l'on connait les constantes de transport entre les tubes k_{ij}, le produit entre le débit et la chaleur spécifique de chaque fluide et *n* conditions distinctes à la limite.

Rev. Chim. 17, 3, p. 155
C.D. 536.22.022

M. Munteanu: **Les agitateurs. Critères pour le choix des agitateurs.**

On présente une classification des agitateurs basée sur les schémas des courants générés par différents types d'agitateurs. On donne ensuite les critères pour le choix de l'agitateur le plus convenable pour une opération unitaire donnée et le calcul de la force nécessaire à l'agitation.

Rev. Chim. 17, 3, p. 159
C.D. 66.022:621.929:542.61

Al. Gh. Ionescu: **Aspects pratiques de la méthode d'analyse par conductibilité thermique.**

On présente les principes de base de la cellule conductométrique pour l'analyse quantitative continue de mélanges gazeux binaires. On commente l'influence des divers paramètres constructifs et fonctionnels sur la sensibilité, la stabilité et la précision des déterminations.

Dnas la seconde partie, on décrit un appareil d'analyse des gaz et les résultats obtenus avec celui-ci. On attire l'attention sur la mise en valeur de la transmission convective de la chaleur en tant que possibilité d'amélioration de la sensibilité de la cellule.

Rev. Chim. 17, 3, p. 167
C.D. 545.71: 536.23.08

Gh. Frunză

OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Contribuții la studiul mecanismului de reacție în sinteza acrilonitrilului prin procedeul adiției catalitice în fază lichidă*

Printre principalele procedee industriale de fabricare a acrilonitrilului, procedeul bazat pe sinteza directă din acetilenă și acid cianhidric continuă să fie încă actual, paralel cu dezvoltarea procedeelor de sinteză a acrilonitrilului prin amoxidarea propilenei.

Recenta punere la punct a unor procedee mult îmbunătățite de fabricare a acetilenei prin cracarea gazului metan, cu randamente de pînă la 90%, deschide din nou mari perspective procedeelor de fabricare, care utilizează ca materie primă gazele naturale [1].

Pentru România, dezvoltarea procedeelor de fabricare a acrilonitrilului monomer prin metoda sintezei directe, precum și a producției de fibre sintetice poliacrilonitrilice prezintă importanță.

Cu toate că acest procedeu este cunoscut și aplicat de multă vreme, mecanismul de reacție nu este încă complet elucidat și lămurirea lui va contribui, fără îndoială, la îmbunătățirea actualelor procese de fabricație.

Principiul procedeului și mecanisme de reacție

Sinteza catalitică în fază lichidă constă în adiția acidului cianhidric la acetilenă prin utilizarea unor soluții concentrate acide (HCl), apoase sau în diverși dizolvanți organici polari, de clorură cuproasă drept componentă activă și în raport echimolar, cloruri alcaline de tip $M^{I}Cl$ ($M^{I} = K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}$), care au rol de complexanți. La acest amestec se mai adaugă diverși agenți promotori, activatori sau solubilizanți.

Cei doi reactanți, acetilena și acidul cianhidric, sînt puși în contact cu soluția de catalizator. Din sistemul de reacție rezultă un amestec de gaze, din care produsul de reacție, acrilonitrilul, este absorbit într-un dizolvant, de obicei apă, iar soluțiile diluate obținute sînt concentrate și purificate.

Reacția de formare a acrilonitriului cu principalele condiții de sinteză este următoarea:

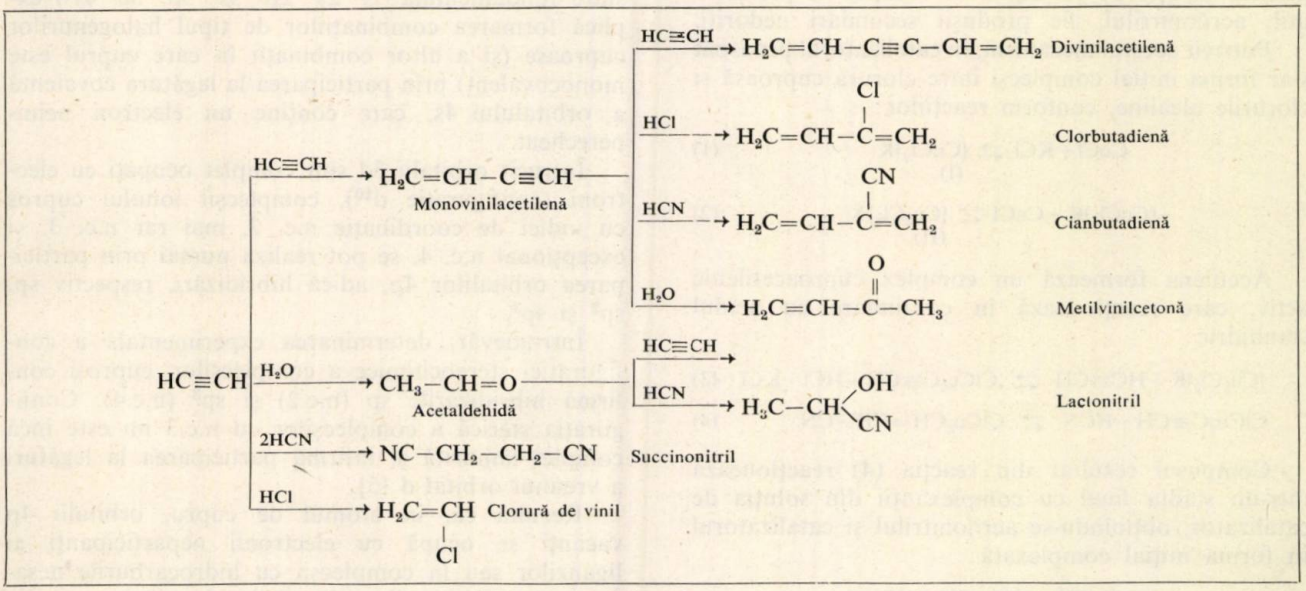
$$C_2H_2 + HCN \xrightarrow[\text{cat.CuCl, } p=1-4 \text{ at}]{70-110^{\circ}C} CH_2{=}CH{-}CN;$$

$$\Delta H = -45 \text{ kcal.}$$

În afara reacției principale de sinteză a acrilonitrilului, în proces au loc și o serie de reacții secundare, cu formarea unor produși nedoriți [2], acest aspect constituind principalul inconvenient al procedeului.

Schema de formare a produșilor secundari este următoarea:

a) Proveniți din acetilenă (conform schemei 1):



Schema 1.

* Lucrarea se supune discuției cititorilor.

b) Proveniți din acid cianhidric:

$$HCN + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Acid formic}}{HCOOH} + NH_3$$

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

În produsele de reacție mai apar acid cianhidric nereacționat, exces de acetilenă, acid clorhidric gazos, azot și bioxid de carbon.

În general, formarea compușilor secundari este condiționată de raportul dintre cei doi reactanți, acetilena și acidul cianhidric, precum și de concentrația catalizatorului în componenți activi. S-a constatat, de asemenea, influența importantă a concentrației de acid clorhidric și a temperaturii de lucru în apariția produșilor secundari.

Formarea acrilonitrilului are loc într-un proces de cataliză omogenă în fază lichidă și decurge conform unui mecanism încă incomplet elucidat și asupra căruia majoritatea cercetătorilor păstrează unele rezerve.

Astfel, se preconiza apariția în soluția de catalizator în timpul procesului de sinteză a unei « forme active » a acetilenei, definită de unii autori [3] ca o « formă vinil » (?) reprezentată astfel:

$$HC \equiv CH \overset{\text{cat.}}{\rightleftarrows} \diagup C = CH_2$$

Sub această formă asimetrică acetilena ar reacționa în continuare cu acidul cianhidric, formînd acrilonitril. « Forma activă » menționată s-ar forma într-un complex cupros nedefinit, între catalizator și acetilenă.

Lucrări experimentale efectuate în scopul stabilirii unor date mai exacte pentru mecanismul de reacție nu s-au publicat pînă în prezent în literatura de specialitate. S-au semnalat doar cîteva aspecte generale teoretice, ca cele arătate.

Recent, s-a propus un mecanism de reacție mai detaliat [4], care preconizează că procesul de formare a acrilonitrilului cuprinde cîteva stadii principale, care constă din reacții succesive reversibile, în care apar compuși intermediari activi. Aceștia pot genera, funcție de condițiile de reacție, fie produsul util, acrilonitrilul, fie produșii secundari nedoriți.

Potrivit acestui mecanism, în catalizatorul proaspăt s-ar forma inițial complecși între clorura cuproasă și clorurile alcaline, conform reacțiilor:

$$CuCl + KCl \rightleftarrows \underset{(I)}{[CuCl_2]K} \qquad (1)$$

$$[CuCl_2]K + CuCl \rightleftarrows \underset{(II)}{[Cu_2Cl_3]K} \qquad (2)$$

Acetilena formează un complex cuproacetilenic activ, care reacționează în continuare cu acidul cianhidric:

$$[Cu_2Cl_3]K + HC \equiv CH \rightleftarrows ClCu_2C \equiv CH + HCl + KCl \qquad (3)$$

$$ClCu_2C \equiv CH + HCN \rightleftarrows ClCu_2CH = CH - CN \qquad (4)$$

Compusul rezultat din reacția (4) reacționează într-un stadiu final cu complexanții din soluția de catalizator, obținîndu-se acrilonitrilul și catalizatorul în forma inițial complexată:

$$ClCu_2CH = CH - CN + HCl + KCl \rightleftarrows CH_2 = CH - CN + [Cu_2Cl_3]K \qquad (5)$$

Apariția produșilor secundari derivați din acetilenă s-ar datora următoarelor reacții:

$$ClCu_2C \equiv CH \rightleftarrows [ClCu_2C \equiv C]^- + H^+ \qquad (6)$$

$$[ClCu_2C \equiv C]^- + [Cu_2Cl_3]^- \rightleftarrows [ClCu_2C = CCu_2Cl_3]^{2-} \qquad (7)$$

De asemenea se afirmă că prezența acestor compuși ionici în catalizator determină o dezactivare a acestuia prin blocarea grupelor active din complecșii inițiali.

Discutarea mecanismului de reacție. Contribuții la elucidarea unor noi aspecte

Mecanismul expus are meritul de a evidenția existența unor stadii succesive distincte în procesul de sinteză. Acest aspect este confirmat de practica industrială. Stadiile succesive sînt următoarele:

I. Formarea unor complecși în soluția inițială de catalizator [reacțiile (1) și (2)].

II. Formarea unui compus intermediar cuproacetilenic activ între acetilenă și catalizator [reacția (3)].

III. Formarea acrilonitrilului prin adiția acidului cianhidric la compusul cuproacetilenic [reacțiile (4) și (5)].

Dintr-o analiză mai atentă a reacțiilor propuse rezultă că desfășurarea lor este puțin probabil a avea loc conform ecuațiilor prezentate, iar o parte din etapele procesului nu sînt complet explicate. Nu sînt indicate, de asemenea, structura și modul de legătură între atomi în compușii intermediari, printre care și complexul principal inițial, $[Cu_2Cl_3]K$, deși acest aspect este esențial în interpretarea mecanismului de reacție. În consecință, se consideră că mecanismul de reacție propus necesită unele precizări și reformulări.

★

În cele ce urmează se vor analiza din unele puncte de vedere stadiile intermediare ale mecanismului propus.

Structura electronică a atomului de cupru în stare fundamentală ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}4s^1$) explică formarea combinațiilor de tipul halogenurilor cuproase (și a altor combinații în care cuprul este monocovalent) prin participarea la legătura covalentă a orbitalului 4s, care conține un electron neîmperecheat.

Întrucît orbitalii 3d sînt complet ocupați cu electroni (configurație d^{10}), complecșii ionului cupros cu indici de coordinație n.c. 2, mai rar n.c. 3, și excepțional n.c. 4, se pot realiza numai prin participarea orbitalilor 4p, adică hibridizări, respectiv sp, sp^2 și sp^3.

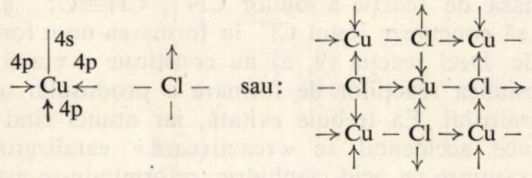
Într-adevăr, determinarea experimentală a configurației stereochimice a complecșilor cuproși confirmă hibridizările sp (n.c.2) și sp^3 (n.c.4). Configurația sterică a complecșilor cu n.c.3 nu este încă complet lămurită și infirmă participarea la legături a vreunui orbital d [5].

Rezultă că, în atomul de cupru, orbitalii 4p vacanți se ocupă cu electronii neparticipanți ai liganzilor sau în complecșii cu hidrocarburile nesaturate, cu electronii π din molecula acestora (complecși π). La formarea complecșilor cu clorurile

alcaline un orbital 4p se ocupă cu electroni neparticipanți ai atomului de clor:

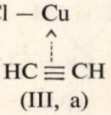
$$CuCl + M^{I}Cl \rightleftarrows [Cl \xrightarrow{\text{orbital 4s}} Cu^{\text{1 orbital 4p}} Cl]^{-}M^{+}.$$

În clorura cuproasă cristalizată cei trei orbitali 4p sînt complet ocupați cu electroni neparticipanți ai atomului de clor, așa cum rezultă:



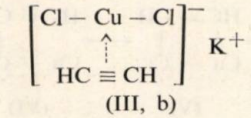
Clorura cuproasă cristalizează în rețeaua blendei în care fiecare atom de cupru este înconjurat tetraedric de patru atomi de clor și invers. Legăturile se realizează prin acceptarea de către atomul de cupru a șapte electroni de la atomii de clor. Cei opt electroni din jurul atomului de Cu aparțin substraturilor exterioare 4s (un orbital) și 4p (trei orbitali), formînd deci un octet de gaz inert, repartiția legăturilor fiind cea tetraedrică.

Pentru compușii cuproacetilenici sînt posibile în principiu [6] următoarele structuri:



(III, a)

și în stare complexată:

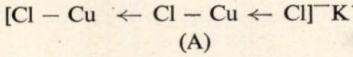


(III, b)

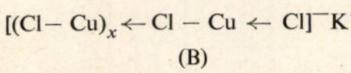
Se observă, deci, că în reacțiile de formare a acestor compuși clorura cuproasă se comportă ca acceptor de electroni (acid Lewis).

Formarea complecșilor inițiali

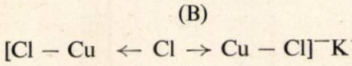
În legătură cu cele arătate, formarea unui complex activ cu formula $[Cu_2Cl_3]K$, revendicat ca punct de plecare de autorii mecanismului pe care îl discutăm, este puțin probabilă, ceea ce rezultă și din analiza structurilor posibile pentru acest complex:



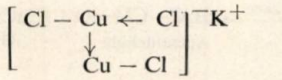
(A)



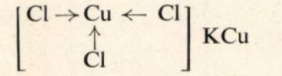
(B)



(C)



(D)



(E)

Se observă că structura reprezentată în formula (A) corespunde unui complex binuclear. Această structură ar fi un caz particular al structurii polinucleare, macromoleculare, reprezentate de formula (B), pentru cazul particular cînd $x = 1$. Se știe însă [5], că aceste structuri nu caracterizează combinațiile complexe halogenate ale ionului cupros. Asemenea structuri ar putea exista cel mult în stare cristalizată și nicidecum în soluție.

Structura (C) este, de asemenea, puțin probabilă, întrucît ea implică angajarea în legături a două perechi de electroni neparticipanți ai aceluiași atom de clor. După cum s-a arătat, aceste legături sînt prezente în halogenurile cuproase cristalizate.

Examinînd structura (D) se constată că unui atom de cupru i-ar reveni rolul puțin explicabil de donor de electroni. Prin aceasta apare o structură cu doi atomi centrali de cupru, legați în sfera interioară a complexului. Evident, această structură nu este viabilă [5].

Structura (E) implică existența în sfera interioară a unui atom central de cupru cu numărul de coordinație n.c.3, iar în sfera exterioară a ionilor pozitivi de K și Cu, aflați în relație ionică cu gruparea negativă din sfera interioară. Acest complex, în comparație cu alții analogi structurali, derivați de la alte metale din aceeași grupă (argint, aur), ar fi probabil insolubili și deci improprii scopului în sine — cataliza omogenă în fază lichidă.

Din cele arătate se desprinde concluzia că formarea în soluția de catalizator a unui complex cu formula: $[Cu_2Cl_3]K$, așa cum se afirmă în mecanismul expus anterior, este puțin probabilă și, în consecință, succesiunea de reacții (2—7) este și ea neacceptabilă.

Singurul complex dintre clorura cuproasă și clorura alcalină prezent în soluția de catalizator este cel format în reacția (1) (formula I), a cărui structură corespunde și raportului echimolar (CuCl: KCl) din soluția de catalizator.

Formarea compușilor cuproacetilenici

Formarea compusului cuproacetilenic din acetilenă și complexul II (conform ecuației 3) nu este probabilă din următoarele motive:

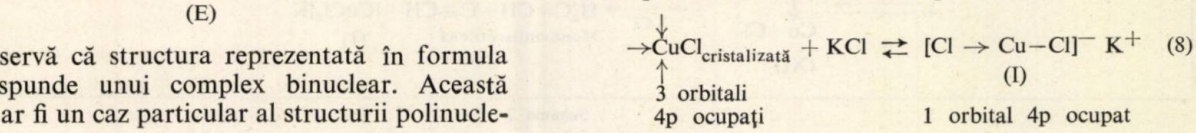
a) Prezența în mediul de reacție a complexului II a fost discutată și infirmată anterior.

b) Molecula simetrică a acetilenei se pretează numai la adițiile electrofile și cu atît mai puțin ionul de acetilură. Norii de electroni ai celor două legături π din molecula acetilenei resping atacul oricărei grupări negative și deci și a grupărilor anionice $[Cu_2Cl_3]^-$ și $[CuCl_2]^-$.

c) Prezența acidului clorhidric în mediul de reacție (pH puternic acid, conținut de HCl 1—3,5% în soluția de catalizator) regresează propria lui eliminare conform legii acțiunii maselor.

★

Mecanismul heterolitic care se propune introduce ipoteza că rolul complexanților MCl în soluția de catalizator este exclusiv solubilizarea clorurii cuproase în scopul eliberării orbitalilor 4p:



(I) (8)

Complexul I o dată format se află în echilibru cu clorura de potasiu și clorura cuproasă dispersată la scară moleculară (molecular dispersă), la care orbitalii sînt complet eliberați:

$$\underset{\text{(I)}}{[Cl \rightarrow Cu{-}Cl]^{-}K^{+}} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{orbitali 4p}\\ \text{eliberați}}}{CuCl_{\text{dizolvată}}} + KCl \qquad (8,a)$$

În condițiile reversibilității reacției de formare a complexului I [ecuațiile (8) și (8, a)], precum și sub influența mediului de reacție polar și puternic ionizant este posibilă formarea unui complex cuproacetilenic, conform mecanismului reacțiilor de adiție heterolitice electrofile. Agentul capabil să execute atacul electrofil este clorura cuproasă dizolvată cu orbitalii 4p eliberați. Sub influența și « la cererea » acesteia are loc trecerea acetilenei cu sarcinile electrice inițial simetrice într-o formă polarizată, ca urmare a unei deplasări electromere dinamice, E_d:

$$\overset{\delta+}{H}C \equiv \overset{\delta-}{C}H \text{ sau formal: } HC \equiv CH \longleftrightarrow \overset{+}{H}C = \overset{-}{C}H$$

Acest fenomen face posibilă în etapa principală reacția propriu-zisă de legare a atomului de Cu la atomul de C cu densitatea de sarcină negativă mărită:

$$\overset{-}{H}\overset{\cdot\cdot}{C} = \overset{+}{C}H + Cu - Cl \rightleftarrows \underset{\text{(IV, a)}}{\begin{array}{l} CH = \overset{+}{C}H \\ \quad\downarrow \\ {}^{-}Cu - Cl \end{array}} \qquad (9)$$

Prezența intermediarului amfionic (IV, a) este semnalată de schimbarea culorii inițiale a catalizatorului de la brun-închis la galben, precum și de formarea în proces a unor produși secundari derivați.

O etapă posibilă o constituie adiția nucleofilă a ionului Cl^{-} prezent în masa de reacție și trecerea intermediului (IV, a) într-o formă stabilă, complexată (IV, b):

$$\underset{\quad\downarrow}{HC = \overset{+}{C}H} \\ {}^{-}Cu - Cl + :\overset{\cdot\cdot}{Cl}:^{-} + K^{+} \rightleftarrows \underset{\text{(IV, b)}}{\left[\begin{array}{l} HC{=}{=}CH \\ \quad\downarrow \quad\quad | \\ Cl - Cu \quad :Cl: \end{array}\right]K} \qquad (9,a)$$

Prezența formei stabile (IV, b) este confirmată de așa-numita « blocare » reversibilă a catalizatorului, survenită în practica procedeului atunci cînd în reacție participă doar acetilena în cantitate mică (față de cantitatea normală introdusă în condițiile sintezei acrilonitrilului sau monovinilacetilenei). Fenomenul se explică prin lipsa sau concentrația insuficientă în masa de reacție a ionilor CN^{-}, $CH{\equiv}C:^{-}$ ș.a., care să concureze ionul Cl^{-} în formarea unor forme stabile. Deci reacția (9, a) nu constituie o etapă în succesiunea reacțiilor de formare a produsului util, acrilonitrilul. Ea trebuie evitată, iar atunci cînd se produce accidental se « reactivează » catalizatorul prin saturare cu acid cianhidric, reformîndu-se astfel compusul intermediar activ (VIII), util direcției de formare a acrilonitrilului (reacția 10, a).

De remarcat că mediul de reacție puternic-polar (soluții apoase sau dizolvanți organici polari) facilitează prin fenomene de solvatare apariția structurilor purtătoare de sarcini electrice, cum este intermediarul amfionic (IV, a), rezultat în etapa principală a procesului.

La starea reală a compusului (IV, a) pot concura mai multe structuri-limită:

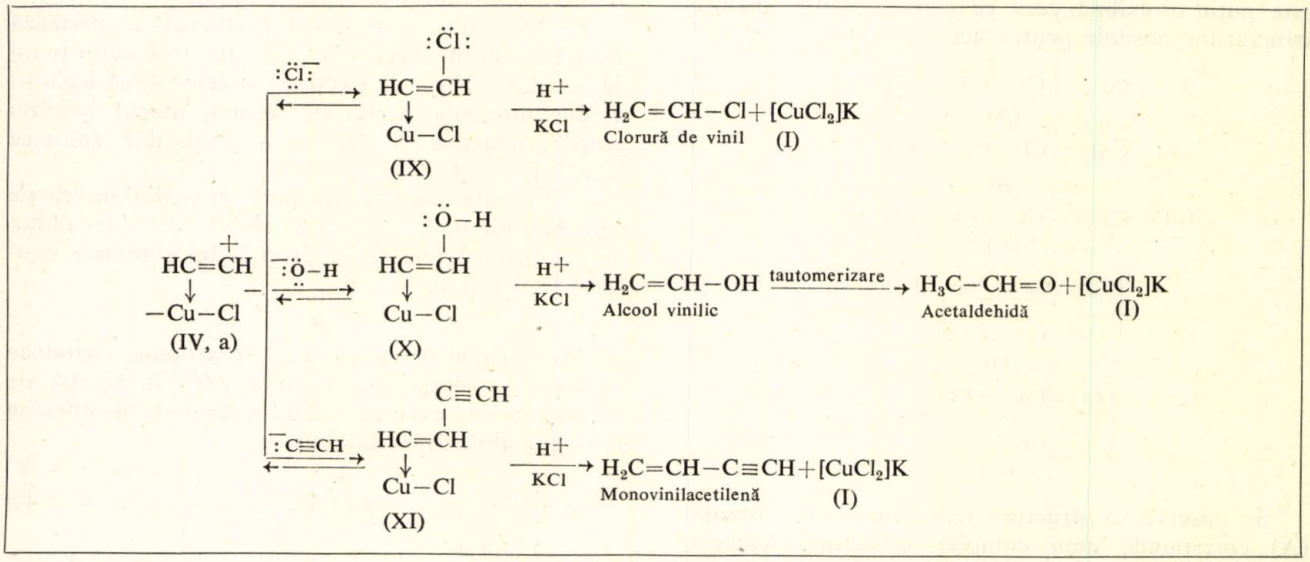
$$\underset{\text{(III, c)}}{HC = CH \\ \quad\downarrow \\ Cu - \ddot{Cl}:} \longleftrightarrow \underset{\text{(IV)}}{HC = CH \\ Cu - \ddot{Cl}:} \longleftrightarrow \underset{\text{(IV, a)}}{\overset{+}{H}C = CH \\ {}^{-}Cu - \ddot{Cl}:} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \underset{\text{(V)}}{HC = CH \\ Cu - Cl:} \longleftrightarrow \underset{\text{(VI)}}{\overset{+}{H}C = CH \\ Cu - Cl:}$$

Reprezentarea (III, c), ca și (III, a) și (III, b) arătate, este generală și nu exprimă decît participarea electronilor π la legătura Cu—C.

Structura ciclică (IV) este similară celor care apar în unele adiții electrofile (v. ioni de bromoniu).

Formarea structurilor amfionice (IV, a) comportă, așa cum s-a arătat, deplasarea electromeră (E_d), în



Schema 2.

molecula acetilenei și în final heteroliza legăturii π cu despărțirea sarcinilor. Este rațional să admitem că în această structură electronii neparticipanți ai atomului de Cl tind să satisfacă intramolecular deficitul de electroni al atomului de C (cu un orbital vacant) nelegat de Cu, rezultînd structura ciclică (V).

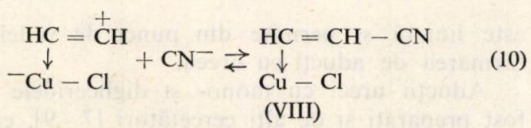
Structura (VI) reprezintă la limită scindarea legăturii inițiale C—Cu cu deplasarea sarcinii pozitive la celălalt atom de carbon.

Pentru interpretarea în continuare a mecanismului de reacție ce îl propunem, este suficient să considerăm numai structura (IV, a), care contribuie, se pare, cel mai mult la starea reală.

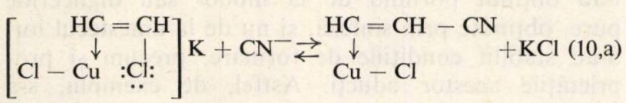
Reacția de formare a acrilonitrilului

Reacția de trecere a intermediarului (IV, a) într-o formă stabilă [de exemplu ca cea din complexul cuproacetilenic (IV, b)] implică prezența în amestecul de reacție a unei grupări nucleofile. În funcție de concentrația și capacitatea nucleofilă a acestei grupări, are loc trecerea intermediarului în diverși produși stabili.

Formarea acrilonitrilului se explică prin nucleofilicitatea deosebită a ionului CN^- (din acidul cianhidric prezent în reacție), care o depășește pe aceea a apei, pe a ionilor Cl^- și pe cea a ionului acetilură ($HC \equiv C:^-$), prezenți în amestecul de reacție alături de partenerul principal. Reacțiile de stabilizare a intermediarului (IV, a) prin adiții nucleofile apar astfel ca reacții concurente la care participă cu cele mai mari șanse ionul CN^-. Fixarea acestuia are loc prin adiția nucleofilă la structura (IV, a) sau mai puțin probabil prin substituție nucleofilă în structura (IV, b) (reacția 10, a):

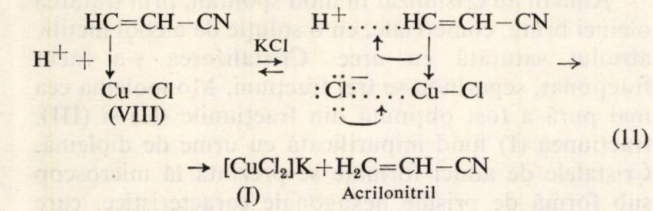


(10)



(10,a)

Prezența în intermediarul (VIII) a grupei CN puternic atrăgătoare de electroni (efect — I) determină slăbirea legăturii Cu—C, ceea ce facilitează adiția electrofilă a protonului în etapa imediat următoare, finală, de formare a acrilonitrilului:



(11)

La scindarea legăturii C—Cu din molecula intermediarului (VIII) se pare că are o deosebită influență și ionul Cl^- prezent în soluție (KCl), care, printr-o pereche de electroni neparticipanți, completează orbitalul vacant eliberat la atomul de Cu, formîndu-se astfel complexul cupros (I) din catalizatorul inițial.

Reacțiile de formare a produșilor secundari

Acceptînd mecanismul arătat, formarea produșilor secundari se explică, după cum s-a anticipat, prin reacții concurente ale agenților nucleofili prezenți în mediul de reacție alături de intermediarul (IV, a). Viteza de formare a produșilor secundari este determinată de concentrația agenților nucleofili și de nucleofilicitatea relativă a acestora (Cl^-, OH^-, $HC \equiv C:^-$), conform schemei 2.

Compușii arătați la rîndul lor pot genera alți produși secundari, conform schemei 1. Efectul cel mai negativ îl are acetaldehida, care, prin polimerizare și dispersie în catalizator, determină o dezactivare a acestuia. Potrivit mecanismului prezentat de autori, complecșii intermediari inactivi (în care activitatea catalitică a clorurii cuproase este « blocată ») ar fi complecșii de tipul (IX), (X) și (XI), dintre care unii pot fi stabilizați prin conjugare sau alte efecte.

Concluzii

Procesul de sinteză a acrilonitrilului prin adiția acidului cianhidric la acetilenă în soluție de clorură cuproasă este în etapa principală (reacția 9) de intervenție a catalizatorului o cataliză electrofilă omogenă în fază lichidă. Rolul catalizatorului electrofil — clorura cuproasă — este formarea unui compus cuproacetilenic activ (IV, a), apt pentru atacul nucleofil al anionului CN^- (reacția 10); fixarea în etapa următoare, electrofilă, a protonului (reacția 11) duce la formarea acrilonitrilului. Mecanismul propus (reacțiile 8—11) se încadrează satisfăcător în schema generală a adițiilor heterolitice și explică în suficientă măsură faptele experimentale: formarea produșilor secundari, existența a trei stadii distincte în proces, blocarea și dezactivarea catalizatorului.

Caracterul reversibil al lanțului de reacții care duc la formarea acrilonitrilului permite deplasarea echilibrelor de reacție în sensul formării produșilor de reacție utili. Astfel, îndepărtarea din masa de contact a produșilor finali de reacție (în speță acrilonitrilul), prin realizarea unor condiții de desorbție și evacuare optimă din sistem, permite o creștere substanțială a randamentului de reacție, a productivității instalației, a limitării numeroaselor reacții secundare și măririi duratei de utilizare a catalizatorului.

Bibliografie

1. Othmer, F. D. În: Chim. Ind., **93**, nr. 3, mart. 1965, p. 205—213.
2. * * * Fibre sintetice, București, Editura tehnică, 1960, p. 289.
3. * * * În: Brevet german 728767, 1942.
4. * * * În: Brevet francez 1296496, 1962.
5. Grimberg, A. A. Introducere în chimia combinațiilor complexe, București, Editura tehnică, 1957, p. 422, 470.
6. Reutov, O. A. Probleme teoretice ale chimiei organice, București, Editura Academiei R.P.R., 1964, p. 227—228.

Uzina de fibre sintetice-Săvinești

Gabriela Nicolau şi N. Dinu

OBŢINEREA DE MONOGLICERIDE PURE DIN PRODUŞI COMERCIALI CU AJUTORUL UREEI*

În ultimii ani s-au dezvoltat foarte mult cercetările legate de utilizarea practică a combinaţiilor de incluziune ale ureei [1]. Acestea sînt combinaţii moleculare cristaline, formate din doi componenţi: ureea, componentul-gazdă sau componentul-suport şi un al doilea component, numit componentul inclus. În urma cercetărilor efectuate de W. Schlenk [2] ş.a. s-a constatat că ureea, lăsată să cristalizeze din soluţie de alcool metilic în prezenţa unor molecule cu structură liniară, cristalizează în aşa fel încît înglobează (include) moleculele liniare în structura lor cristalină. Se formează astfel cristale hexagonale cu o cavitate în formă de canal în care se găsesc moleculele incluse, înconjurate de molecule de uree care formează reţeaua cristalină.

Cercetările efectuate asupra modului de legare a componenţilor în combinaţiile de incluziune au dus la concluzia că forţele determinante în legarea componenţilor între ei sînt forţe de atracţie de tip van der Waals, care, datorită condiţiilor sterice deosebit de favorabile, se însumează şi devin suficient de puternice pentru formarea de combinaţii stabile. Ureea poate forma astfel aducţi cu orice moleculă cu structură liniară, indiferent de natura ei chimică (hidrocarburi, alcooli, cetone, acizi, esteri etc.), al cărei diametru transversal nu depăşeşte 5 Å, diametrul canalului ureei hexagonale.

Această specificitate sterică strictă de formare a aducţilor ureei a permis, pe lîngă cercetări asupra structurii spaţiale a moleculelor incluse [3], şi elaborarea multor metode de separare a unor substanţe cu catenă liniară din amestec cu substanţe cu structură ramificată [4], metode care au fost aplicate industrial, mai ales în domeniul hidrocarburilor şi al grăsimilor. Formarea aducţilor ureei, care cristalizează sub formă de cristale enantiomorfe, a fost utilizată şi la separarea unor compuşi racemici în antipozi optici [5, 6].

Scopul lucrării de faţă a fost acela de a se separa, cu ajutorul ureei, monooleina pură din oleina comercială, impurificată cu di- şi trioleină.

Structura α-monooleinei:

$$HOH_2C \cdot CHOH \cdot CH_2OCO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$$

este liniară şi permite din punct de vedere steric formarea de aducţi cu ureea.

Aducţii ureei cu mono- şi digliceridele au mai fost preparaţi şi de alţi cercetători [7—9], care însă i-au obţinut pornind de la mono- sau digliceride pure, obţinute prin sinteză, şi nu de la amestecul lor. S-au stabilit condiţiile de formare, precum şi proprietăţile acestor aducţi. Astfel, de exemplu, s-a constatat că aducţii formaţi nu trebuie lăsaţi timp îndelungat în contact cu alcoolul metilic din care are loc cristalizarea, deoarece poate avea loc o metanoliză a gliceridelor. De aceste condiţii s-a ţinut seama la prepararea aducţilor ureei cu monooleina, deşi problema metanolizei gliceridelor în timpul formării aducţilor cu ureea este încă în discuţie [10].

Aducţii au cristalizat în mod spontan, prin tratarea oleinei brute, comerciale, cu o soluţie de alcool metilic absolut saturată cu uree. Cristalizarea s-a făcut fracţionat, separîndu-se trei fracţiuni. Monooleina cea mai pură a fost obţinută din fracţiunile (II) şi (III), fracţiunea (I) fiind impurificată cu urme de dioleină. Cristalele de aduct formate se prezintă la microscop sub formă de prisme hexagonale caracteristice, care la tratare cu apă se descompun, punînd în libertate oleina inclusă, care se separă sub forma unor picături uleioase.

* Cercetări în domeniul combinaţiilor de incluziune. Nota VI.

Tabela 1

ADUCT UREE – MONOOLEINĂ

Fracțiunea cristalizată	Temperatura de topire, °C	Temperatura de disociere, °C	Raport uree/ oleină, g	N găsit, %	N (lit.) [7], %	Raport molar uree/ oleină
(II)	132	124	3/1	33,92	34,3	19,1/1
(III)	132	123	3/1	34,26	34,3	19,1/1

Temperatura de topire a tuturor aducților ureei este de 132°C, indiferent de componentul inclus, temperatura de topire a ureei pure, aceasta deoarece rețeaua cristalină care se distruge prin încălzire trecînd în stare lichidă este formată numai din molecule de uree. În schimb, fiecare aduct prezintă o temperatură de disociere în componenți, de obicei inferioară temperaturii de topire, care depinde de stabilitatea aductului, deci de natura componentului inclus. Temperatura de disociere se observă ușor la microscopul cu placă de încălzire, prin opacizarea bruscă a cristalelor de aduct inițial transparente. S-au determinat temperaturile de topire și de disociere în componenți ale aducților obținuți. Determinarea raportului în greutate între componenți s-a făcut prin cîntărirea aductului, descompunerea lui cu apă la 60°C, separarea și determinarea cantitativă a oleinei rămase. Paralel s-a determinat același raport prin descompunerea aductului cu un dizolvant al oleinei și determinarea cantitativă a ureei nedizolvate. Raportul molar uree/oleină s-a calculat din determinarea azotului prin combustie. Rezultatele sînt trecute în tabela 1.

După separarea monooleinei s-au determinat constantele ei fizice: temperatura de topire = 35°C; temperatura de fierbere/5 mm = 140–142°C; I.S. = 157; *M* (calculat) = 356; *M* (găsit) = 359, constante care corespund cu cele indicate în literatura de specialitate pentru monooleina pură.

În concluzie, s-a elaborat o metodă de obținere a α-monooleinei pure din produși comerciali, prin formare de combinații de incluziune cu ureea. Ușurința de obținere a aductului și de separare a monooleinei din aduct cu randament practic cantitativ face ca această metodă să fie avantajoasă pentru aplicații în practică.

Bibliografie

1. Asselinau, F. J. În: Ann. de Chimie, **9**, 1964, p. 461.
2. Schlenk, W. jr. În: Ann. **565**, 1949, p. 204; **573**, 1951, p. 142.
3. Nicolau, G., Olaru, I. și Moraru, M. În: Rev. Chim, **15**, 1964, p. 143.
4. Swern, D. În: Ind. Eng. Chem., 1955, p. 216.
5. Schlenk, W. jr. În: Methoden der organischen Chemie (Houben. Weyl), 1958, p. 396.
6. Angelescu, E. și Nicolau, G. În: Rev. de Chim. Acad. R.P.R., **1**, 1963, p. 133.
7. Roncero, V., Fiestas, J., Mazulos, F. și Martinez, J. M. În: Fette u. Seifen, 1952, p. 550.
8. Moreno, M., Mazulos, F. și Janer, C. În: Fette u. Seifen, 1955, p. 652.
9. Aylward, F. și Wood, P. D. S. În: Chem. Ind., 1955, p. 1 479.
10. Mehta, T. N. și Shah, S. N. În: J. Amer. Oil Chemist's Soc., 35, 1958, p. 482.

Academia Republicii Socialiste România
Secția de chimie organică

E. Ionescu, Victoria Preda și Gh. Chiriță

OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MIXTE PE GRANULATORUL TALER

În condițiile dezvoltării agriculturii socialiste din țara noastră, necesitatea sporirii continue a producției agricole impune, printre principalele măsuri agrotehnice, folosirea îngrășămintelor chimice în cantități și sortimente lărgite.

Creșterea producției de îngrășăminte de șase ori în perioada 1960—1965, la 340 000 t/an substanțe active, s-a realizat prin darea în funcțiune a unor fabrici mari ca aceea de superfosfat de la Năvodari, acelea de azotat de amoniu de la Făgăraș și Piatra Neamț. Investițiile în curs de realizare și la alte unități mari producătoare, ca Tr. Măgurele, Craiova și Tg. Mureș, asigură creșterea în continuare a producției de îngrășăminte, în ritmul înalt prevăzut în Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. de 3,5 ori în cinci ani.

Noul plan de cinci ani stabilește și începutul diversificării sortimentului prin introducerea în producția de îngrășăminte a ureei, a amoniacului și a îngrășămintelor complexe. Noile îngrășăminte prezintă drept caracteristică comună o concentrație mărită, înscriindu-se prin aceasta în tendința mondială.

Dezvoltarea în continuare a producției de îngrășăminte se va face ținînd seama de acele sortimente care să asigure o eficiență economică ridicată.

Aceste considerente au contribuit desigur la dezvoltarea și menținerea predominantă a producției de îngrășăminte mixte în țări cu tradiție în folosirea îngrășămintelor, ca S.U.A., așa cum rezultă din datele [1,2] din tabela 1.

Pe de altă parte, repartizarea fosfaților pe sortimente, în S.U.A., din date statistice și estimări, are aspectul [3] redat în tabela 2.

Din datele arătate, rezultă tendințele de dezvoltare a producției de fosfați concentrați, în primul

Tabela 1

EVOLUȚIA SORTIMENTULUI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN S.U.A. (DIN TOTAL P_2O_5, %)

Sortimentul	Anul			
	1959/1960	1960/1961	1961/1962	1962/1963
Mixte	79	78,5	79	81
Complexe		7,1	7,3	6,7
Superfosfat normal		3,8	3,45	3,2
Superfosfat triplu		7,7	7,7	7,2

Tabela 2

REPARTIZAREA FOSFAȚILOR PE SORTIMENTUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN S.U.A. (DIN TOTAL P_2O_5, %)

Anul	Superfosfat		Fosfați de amoniu	Altele	Acid fosforic	Tone total substanță activă
	normal	triplu				
1960	47	36	10	4	3	2 550 000
1965	38	40	17	1	4	2 640 000
1970	23	44	24	1	8	3 720 000

rînd de superfosfat triplu și numai în al doilea rînd de fosfați de amoniu.

Tot din aceste date se poate deduce că cea mai mare parte din superfosfatul triplu și simplu intră în compoziția îngrășămintelor mixte, numai o mică parte folosindu-se ca atare. Cauzele dezvoltării cu precădere a producției superfosfatului triplu și a îngrășămintelor mixte, în care acesta intră drept component principal, sînt legate de consumul mai mic de acid sulfuric, de cheltuielile de fabricație mai reduse, cît și de varietatea mai mare a rapoartelor între componenții N,P,K, decît în cazul fosfaților de amoniu.

Superfosfatul simplu și sulfatul de amoniu se utilizează drept componente ale îngrășămintelor mixte pentru aportul lor de compuși cu sulf, necesar bunei dezvoltări a vegetației.

Aceste considerente tehnice și economice fac necesară luarea în considerație a îngrășămintelor mixte ca un tip nou în sortimentul ce trebuie dezvoltat în perspectivă în țara noastră. Realizarea îngrășămintelor mixte în condiții cît mai economice a făcut obiectul unor cercetări recente cu caracter original.

Stadiul producției

Producția îngrășămintelor mixte prevede amestecarea unor componenți care să conțină două sau toate trei elementele nutritive de bază N,P,K, astfel alese ca să nu aibă loc reacții nedorite, cu pierderi sau degajări ale substanțelor active.

Astfel se utilizează:

componenți cu fosfor: superfosfat triplu, superfosfat simplu, acid fosforic;
componenți cu azot: amoniac, azotat de amoniu, soluții de amoniac și azotat de amoniu, soluții de uree și azotat de amoniu, sulfat de amoniu;
componenți cu potasiu: clorură și sulfat de potasiu;
alte adaosuri: acid sulfuric, neutralizanți, antiaglomeranți și microelemente.

În ceea ce privește tehnologia, ea comportă obișnuit următoarele faze: dozarea componenților și a neutralizanților solizi, amestecarea acestora, amonizarea cu soluții de amonizare, granularea, uscarea, răcirea și sortarea granulometrică.

Această schemă de obținere a îngrășămintelor mixte este destul de complicată. În ultimul timp s-au făcut simplificări prin reducerea sau cumularea mai multor faze. Astfel, printr-o judicioasă reglare a factorului principal care intervine în granularea amestecurilor, cantitatea de fază lichidă, s-a stabilit posibilitatea granulării concomitent cu amonizarea. De asemenea, folosind căldura de neutralizare, s-a stabilit posibilitatea uscării granulelor concomitent cu amonizarea. Folosind amoniacul sau amoniacații drept componenți ai amestecurilor, se elimină necesitatea utilizării neutralizanților solizi: calcar, dolomită.

Se citează în literatura de specialitate recentă posibilitatea folosirii instalației de granulare cu taler pentru obținerea îngrășămintelor mixte cu trei elemente nutritive, cu folosirea soluțiilor amonizante ca sursă de azot. În acest mod, se realizează o simplificare a instalației și a procesului, nemaifiind necesară uscarea separată, datorită eliminării apei în timpul amonizării și granulării pe taler [5].

Această simplificare este citată în literatură, mai ales în brevete germane, pentru îngrășămintele mixte cu trei elemente nutritive (N,P,K), obținute din amestecuri care conțin o proporție mai mare de componenți solizi și o proporție mai mică de apă.

Tema cercetată de noi, obținerea îngrășămintelor mixte binare cu N și P, prezintă unele dificultăți tehnologice suplimentare, legate de conținutul mărit de săruri solubile în apă din amestec, care crește proporția de fază lichidă peste valoarea necesară granulării. Tematica propusă prevedea obținerea acestor îngrășăminte într-o instalație existentă, cu taler, care nu era prevăzută cu aparatura obișnuită pentru realizarea succesivă a amestecării, amonizării, granulării, uscării și răcirii.

Rezolvarea originală a procesului tehnologic a constat tocmai în efectuarea sa într-un singur aparat, granulatorul taler, ceea ce contribuie nu numai la reducerea cheltuielilor de investiții, ci și la aceea a costurilor de fabricație.

Modul de realizare a procedeului

Principiul care a stat la baza realizării procedeului a fost utilizarea căldurii de reacție pentru obținerea proporției de fază lichidă necesară granulării, prin evaporarea în timp scurt a excesului de umiditate din șarje și reducerea în continuare a umidității, pentru asigurarea rezistenței mecanice a granulelor.

Materiile prime luate în considerație au fost: superfosfatul simplu sau concentrat, amoniacul, soluțiile de azotat de amoniu, acidul sulfuric sau acidul azotic. Prin acest procedeu se pot realiza îngrășăminte mixte cu raport N:P 1:1 și concentrația variabilă cuprinsă între 13:13 și 21:21, dar încă mai ușor — produse cu rapoarte N:P mai mici decît 1:1.

Calculul şarjei

Dintre componenţii amestecului, fosforul este adus numai de superfosfat (simplu, concentrat sau în amestec), iar azotul parţial de amoniac, parţial de azotatul de amoniu şi (sau) acidul azotic. Acidul sulfuric are în principal rolul de agent termic.

Azotatul de amoniu se utilizează sub formă de soluţie parţial concentrată (85%) sau de soluţie de azotat de amoniu în acid azotic. Introducerea azotului sub formă de soluţii acide de azotat de amoniu reprezintă una dintre căile de rezolvare originală a problemei şi se bazează pe observaţia că solubilitatea azotatului de amoniu în acid azotic, la diferite temperaturi, variază după familia de curbe prezentată în figura 1. Caracteristică solubilităţii în sistemul $NH_4NO_3-NO_3H-H_2O$ este posibilitatea de a obţine soluţii (dreapta *A*) cu conţinut foarte mic de apă (1,5 — 3,5%) şi ridicat de azot (27,7%—30,4), într-un domeniu larg de temperaturi, mergînd de la 75 la 0°C şi chiar sub această temperatură. Astfel de soluţii se pot obţine prin dizolvarea azotatului de amoniu în acid azotic concentrat; ele se pot transporta în orice anotimp, în mod economic. Ele au un conţinut ridicat de acid azotic şi sînt foarte indicate pentru realizarea de îngrăşăminte mixte, datorită conţinutului mic de apă pe care îl aduc şi căldurii de reacţie ridicate obţinute prin neutralizarea cu amoniac.

Obţinerea unor astfel de soluţii face necesară însă existenţa acidului azotic concentrat.

Altă situaţie, aceea reprezentată de dreapta *B*, este aceea a amestecurilor de azotat de amoniu solid cu acid azotic de 50%. Conţinutul de NO_3H pentru temperaturile 0, 30 şi 75°C este de 34; 25,8; 14%, iar cel de azot de 18,5; 22,6; 28,5%.

Pe abscisă se înscrie concentraţia soluţiilor de azotat de amoniu în apă. Intersecţia acestei drepte cu izotermele dă indicaţii asupra punctelor de cristalizare a soluţiilor azotat de amoniu de diferite concentraţii.

În aria limitată de abscisă, ordonată şi dreapta *A*, sînt cuprinse toate soluţiile reale posibile, care conţin între 0 şi 100% apă şi cantităţi variabile de azotat de amoniu şi acid azotic. În experienţele efectuate s-au luat în consideraţie trei astfel de soluţii:

— corespunzînd unui amestec cu conţinut redus de apă ce se poate obţine din acid azotic monohidrat şi soluţie de azotat de amoniu parţial concentrată (85 %), cu temperatura de cristalizare 15°C;

— corespunzînd unei soluţii de azotat de amoniu în acid azotic de 50%, cu conţinut mai ridicat de apă şi punct de cristalizare 70°C;

— corespunzînd unei soluţii de azotat de amoniu în apă cu conţinut şi mai mare de apă şi punct de cristalizare 60°C.

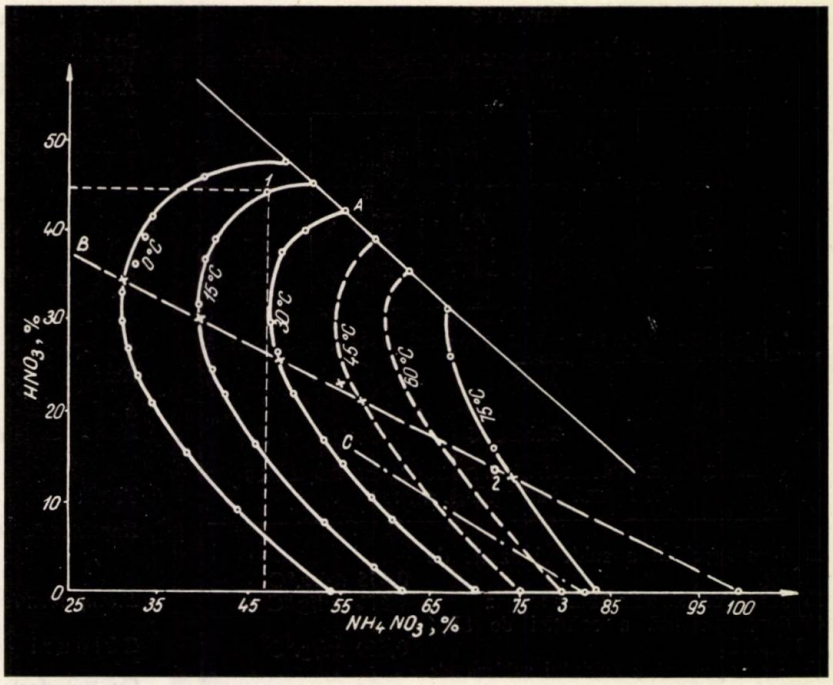


Fig. 1. Solubilitatea azotatului de amoniu în acid azotic:
—— date din literatura de specialitate; — — — date interpolate; *a* — amestecuri. NH_4NO_3 100% şi HNO_3 50%; *b* — amestecuri NH_4NO_3 82% şi HNO_3 50%.

Compoziţia celor trei soluţii este redată în tabela 3.

Reacţiile care intervin în procesul tehnologic sînt următoarele:

$$H_3PO_4+NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \quad (1)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2+NH_3 \rightarrow CaHPO_4+NH_4H_2PO_4 \quad (2)$$

$$HNO_3+NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \quad (3)$$

$$H_2SO_4+2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad (4)$$

Fiecare dintre aceste reacţi este exotermă. Căldurile de reacţie sînt indicate în tabela 4, alături de căldurile specifice şi de diluare care intervin în proces.

Amestecurile se calculează astfel ca să asigure:

a) Proporţia între elementele nutritive (în cazul ales N:P=1:1).

b) Proporţia între componenţi conform reacţiilor arătate.

c) Proporţia între reactanţi care să asigure căldura de reacţie necesară evaporării excesului de apă pentru aducerea conţinutului de fază lichidă la valoarea necesară granulării.

Proporţia de fază lichidă necesară granulării, stabilită experimental la 35—40%, se realizează cu cantităţi reduse de apă de 4—5% datorită solubilităţii mari a azotatului de amoniu, component principal al amestecurilor, la temperaturi ridicate (tabela 5).

În exemplele ce urmează se prezintă modul de calcul al şarjelor în două dintre cele trei variante menţionate.

Varianta I

Materii prime: superfosfat cu 20% P_2O_5 total şi 10% umiditate; soluţii de azotat de amoniu — acid azotic concentrat cu: 44% HNO_3, 46,8% NH_4NO_3 şi 9,2% H_2O (punct de cristalizare 15°C); amoniac-gaz cu 82% azot.

Tabela 3

SOLUȚIILE DE AZOTAT DE AMONIU ȘI ACID AZOTIC UTILIZATE (COMPOZIȚIE PROCENTUALĂ)

Soluție, nr.	HNO_3	NH_4NO_3	H_2O	N_{total}	NH_3*
1	44	46,8	9,2	25,25	11,85
2	12,8	73,0	14,2	28,35	3,5
3	—	80,0	20,0	28,00	—

* Valorile din rubrica NH_3 reprezintă cantitatea de NH_3 în kg necesară neutralizării unei sute de kg soluție.

Tabela 4

CĂLDURI CARE INTERVIN ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR MIXTE

Căldura specifică a acidului azotic de 50%	0,655 cal/g.°C
Căldura specifică a amoniacului gaz	0,500 cal/g.°C
Căldura specifică a soluției de 88% NH_4NO_3	0,660 cal/g.°C
Căldura specifică a acidului sulfuric de 85%	0,412 cal/g.°C
Căldura specifică a superfosfatului (10% H_2O)	0,290 cal/g.°C
Căldura specifică a superfosfatului amonizat	0,320 cal/g.°C
Căldura specifică a sulfatului de amoniu	0,339 cal/g.°C
Căldura specifică a azotatului de amoniu	0,398 cal/g.°C
Căldura specifică a amestecurilor superfosfat-azotat	0,350 cal/g.°C
Căldura de formare a sulfatului de amoniu	1 360 kcal/kg NH_3
Căldura de formare a azotatului de amoniu	1 250 kcal/kg NH_3
Căldura de amonizare a superfosfatului	800 kcal/kg NH_3
Căldura de vaporizare a apei	538 kcal/kg
Căldura de diluare a acidului sulfuric:	

moli apă/moli acid	kcal/kmol acid sulfuric
1,0	8 000
2,5	10 500
5,0	13 200
7,5	14 500
10,0	15 500
12,5	16 000
15,0	16 500
20,0	17 500

Tabela 5

SOLUBILITATEA AZOTATULUI DE AMONIU ÎN APĂ

Temperatura, °C	g NH_4NO_3	
	100 g soluție	100 g apă
20,2	65,8	192,4
30,0	70,73	241,8
40,0	74,82	297,0
50,0	77,49	344,0
60,0	80,81	421,0
70,0	83,32	499,0
80,0	85,25	580,0
90,0	88,08	740,0
100,0	89,71	871,0
112,0	91,7	

Calculul amestecului: 100 kg superfosfat cu 20% P_2O_5 total, 17,3% P_2O_5 solubil în apă, 5,5% P_2O_5 liber și 10% apă necesită 2,76 kg amoniac, care aduce 2,26 kg azot. Amoniacul necesar pentru amonizarea a 100 kg soluție de azotat de amoniu — acid azotic, de compoziția arătată, este de 11,85 kg, conținutul în azot al acestei soluții amonizate corespunzînd la 32%.

Cantitatea de azot ce mai este necesar în afara aceluia adus de amoniac pentru amonizarea superfosfatului, de 17,74 kg, echivalează cu 49,6 kg soluție și 5.9 kg amoniac gaz.

Calculul amestecului se prezintă deci astfel:

	aport de:		P_2O_5	N_{HNO_3}	N_{NH_3}	H_2O
Superfosfat	100 kg		20	—	—	10
Amoniac gaz	8,66 kg		—	—	7,07	—
Acid azotic	21,8 kg	soluție	—	4,85	—	—
Azotat de amoniu	23,2 kg	soluție	—	4,04	4,04	—
	4,6 kg	soluție	—	—	—	4,6
Total:	158,26 kg		20	8,89	11,11	14,6
Raportat la 100 kg amestec			12,6	5,6	7	9,2

Bilanț termic

Călduri intrate

Cu superfosfatul: 100 kg · 0,290 kcal/kg · °C · 25°C	720
Cu amoniacul: 8,66 kg · 0,5 kcal/kg. °C · 25°C	110
Cu soluția de azotat de amoniu: 49,6 kg · 0,66 kcal/kg °C · 25°C	820
Din amonizarea superfosfatului: 2,76 kg NH_3 · 800 kcal/kg	2 210
Din amonizarea soluției: 5,9 kg NH_3 · 1 250 kcal/kg	7 400
Total kcal	11 260

Călduri ieșite

Cu produsul: 158 kg · 0,35 kcal/kg · 100°C	5 500
Pentru evaporarea apei: X kg. 538 kcal/kg	5 760
Total kcal	11 260

Cantitatea maximă de apă ce se poate evapora (X) = 10,7 kg
Apa rămasă în amestec este de 3,9 kg.
Compoziția produsului uscat devine:

$P_2O_{5_{total}} = 13,5\%$; $N_{HNO_3} = 6\%$; $N_{NH_3} = 7,5\%$; $H_2O = 2,6\%$.

Din calculul arătat se constată că umiditatea amestecului se poate reduce de la 9,2 la 2,6%. În cursul alimentării talerului cu superfosfat, peste care se stropește soluție de azotat de amoniu și acid azotic, concomitent cu introducerea de amoniac-gaz și masa de solide, are loc scăderea umidității pînă la valoarea necesară granulării, de circa 4,5%. Granulele formate care cad pe guler ar trebui să se usuce în continuare pînă la 2,6% umiditate; în încercările practice s-a constatat o umiditate finală de circa 4% prin pierderile de căldură care au loc. Calcule asemănătoare, pornind de la bilanțul de materiale și cel termic, conduc la sisteme de ecuații cu două necunoscute, a căror rezolvare permite stabilirea cantităților de acid sulfuric, de soluții de azotat de amoniu și de amoniac pentru diferite variante indicate.

Compoziția produselor rezultată din aceste calcule aplicate la variantele II și III a fost următoarea:

	$P_2O_{5_{total}}$	N_{nitric}	$N_{amoniacal}$	Umiditate
Varianta II	13,1	4,5	8,6	0,5
Varianta III	13,0	4,05	8,95	0,4

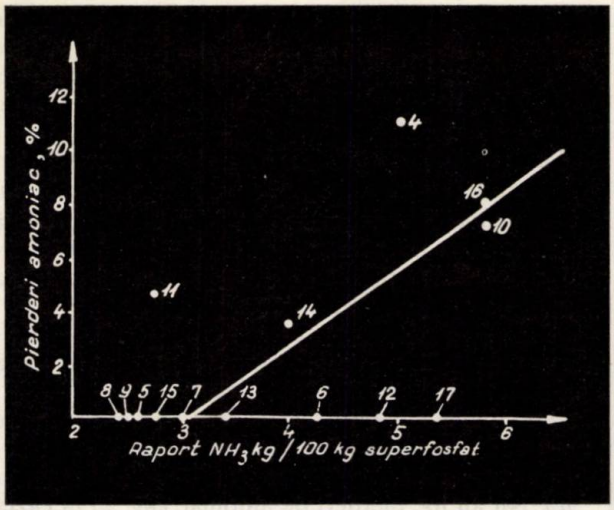


Fig. 2. Variaţia pierderilor de amoniac cu gradul de amonizare.

Aplicarea calculului pentru varianta III la superfosfatul concentrat cu compoziţia:

P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 solubil apă	P_2O_5 liber	H_2O
47,55	45,35	45,23	8,2	11,8

ia următorul aspect:

Aport de		P_2O_5	N_{nitric}	$N_{amoniacal}$	H_2O
Superfosfat	100 kg	47,55	—	—	11,8
Amoniac	13,75	—	—	11,46	—
Soluţie de azotat de amoniu 85%	121,0	—	18,2	18,2	18,2
Acid sulfuric 95%	21,2	—	—	—	1,0
Total	256,0 kg	47,55	18,2	29,5	31,0
Raportat la 100 kg amestec	100	18,5	7,1	11,4	12,1

Bilanţ termic

Călduri intrate

Cu soluţia de azotat: 121,0 kg · 0,66 kcal/kg. °C · 50°C	4 000
Cu diluarea acidului sulfuric: 0,205 moli · 15 000 kcal/mol	3 080
Din amonizarea superfosfatului: 6,75 kg NH_3 · 800 kcal/kg	5 400
Din amonizarea acidului sulfuric: 7 kg NH_3 · 1 360 kcal/kg	9 550
Total kcal	22 080

Călduri ieşite

Cu produsul: 227 kg · 0,335 kcal/kg.°C · 80°C	6 100
Pierderi: 10%	2 208
Pentru evaporarea apei: X kg. 538 kcal/kg.	13 772
Total kcal	22 080

Cantitatea maximă de apă ce se poate evapora (X) = 25,6 kg
Compoziţia produsului uscat devine:

$$P_2O_{5total} = 20,4;\ N_{HNO_3} = 7,8\%;$$
$$N_{NH_4} = 12,6\%;\ H_2O = 2,4\%.$$

Lucrări experimentale

Verificarea practică a variantelor de calcul s-a realizat prin experimentări în instalaţii de granulare cu taler în laborator şi instalaţie-pilot. Materiile prime folosite au avut o compoziţie variabilă. Superfosfatul a avut o aciditate liberă şi o umiditate mai mare decît cele luate în consideraţie în calculele prezentate anterior. De asemenea, soluţiile de azotat de amoniu — acid azotic — apă folosite cel mai mult au fost

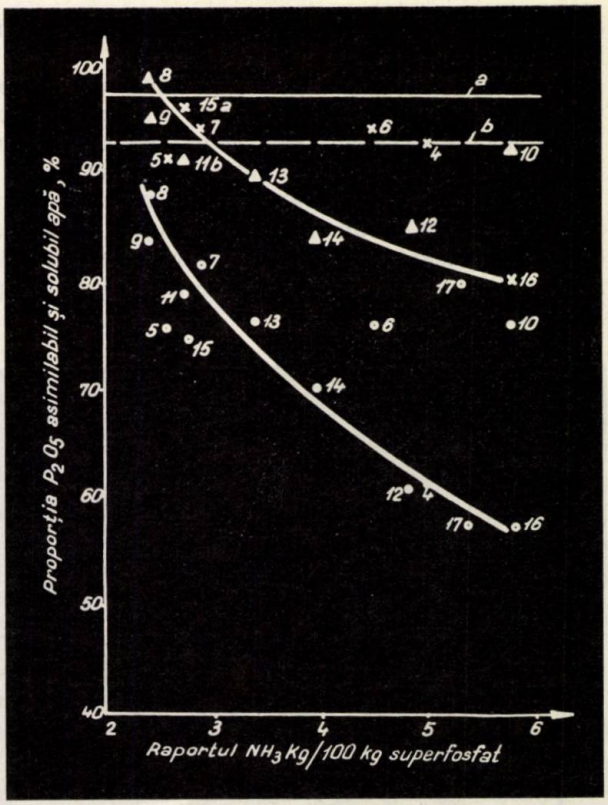


Fig. 3. Variaţia retrogradării P_2O_5 cu gradul de amonizare:

a — P_2O_5 asimilabil în superfosfat; *b* — P_2O_5 sol. apă în superfosfat; ● — P_2O_5 sol. apă (varianta 2); o — P_2O_5 sol. apă (varianta 3); x — P_2O_5 asimilabil (varianta 3); ⊗ — P_2O_5 asimilabil (varianta 2).

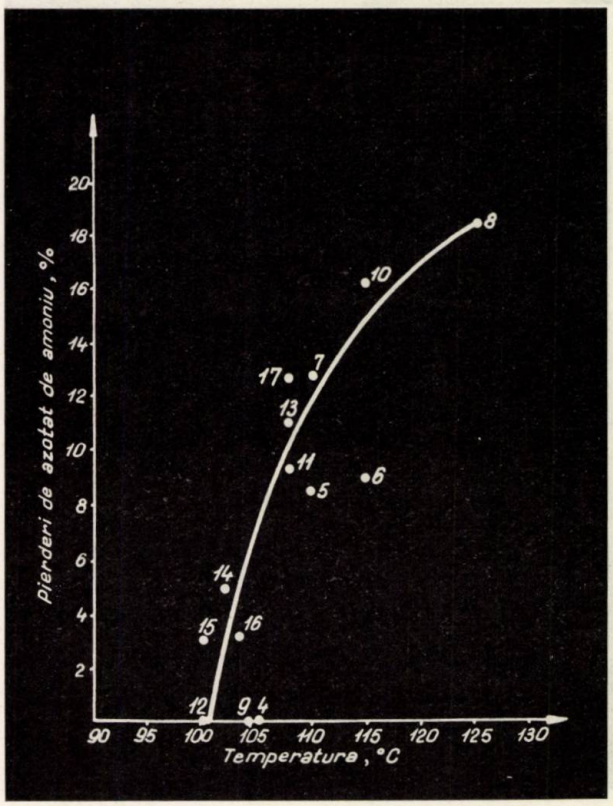


Fig. 4. Variaţia pierderilor de azotat de amoniu cu temperatura medie în granulator.

cele obținute din acid azotic de 50% cu conținut mai ridicat de apă.

Aceasta a dus în general la modificarea rețetelor prin mărirea cantității de amoniac și acid sulfuric, pentru majorarea căldurii de reacție, ceea ce a micșorat puțin conținutul total de substanțe active.

În încercări s-au folosit diferite rapoarte între amoniac, azotat de amoniu și superfosfat, pentru a cunoaște influența acestora asupra pierderilor de azot, solubilității fosfaților și diferitelor proprietăți fizice ale produselor.

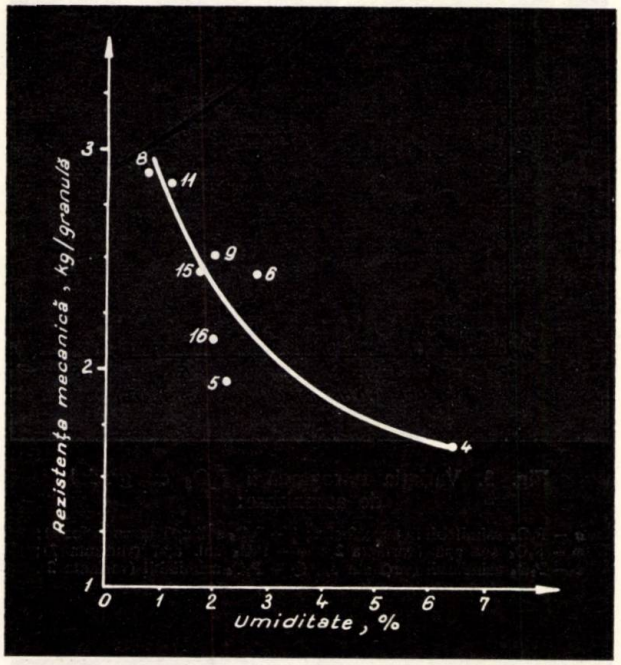


Fig. 5. Variația rezistenței mecanice a granulelor cu umiditate medie.

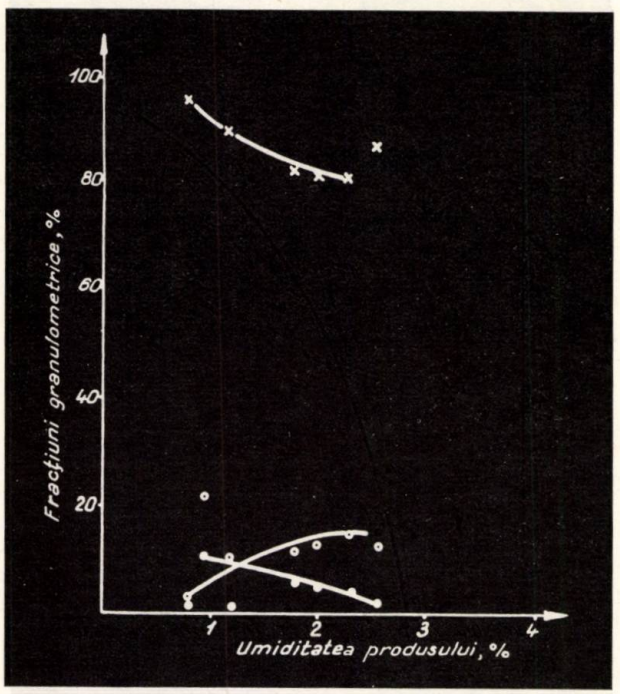


Fig. 6. Variația granulației cu umiditatea produsului: ××× — 2—5 mm; ... — sub 2 mm; ooo — peste 5 mm.

Prin încercări preliminare, s-au stabilit o serie de condiții de lucru optime, ca: înclinația și turația talerului, locul de introducere a acidului sulfuric, soluției de azotat de amoniu și a amoniacului în șarja de superfosfat.

Căldura de reacție dintre amoniac și superfosfat și acid sulfuric sau azotic, căldura de diluare a acidului sulfuric, entalpia soluției de azotat de amoniu în apă sau acid azotic însumate au ca efect o ridicare puternică a temperaturii, care ajunge după evaporarea înaintată a apei pînă la 130°C.

Bilanțul termic pentru diferitele încercări s-a confirmat prin concordanța dintre umiditatea finală a granulelor calculată și cea realizată.

Din datele analitice obținute și determinările fizice efectuate asupra îngrășămintelor mixte prezentate în figurile 2—5 s-au tras următoarele concluzii:

a) Nu au loc pierderi de amoniac (fig. 2) în cazul amonizării superfosfatului pînă la 3 kg NH_3/100 kg superfosfat. Pentru grade de amonizare mai mari, pierderile de amoniac au crescut liniar față de acesta, atingînd 3—5—8% pentru grade de amonizare de 4—5—6 kg amoniac/100 kg superfosfat.

b) Retrogradarea fosforului solubil și asimilabil (fig. 3) are loc începînd de la un grad de amonizare de 2% N, respectiv 2,7 kg NH_3. O amonizare de 3 kg NH_3 reduce proporția de P_2O_5 asimilabil de la 96 la 92%, iar pe aceea de P_2O_5 solubil în apă de la 92 la 79%. Din acest punct de vedere se consideră de asemenea ca o limită a amonizării 3 kg NH_3/100 kg superfosfat.

c) S-a constatat de asemenea o variație mai mare a pierderilor de azotat de amoniu cu temperatura atinsă de șarje (fig. 4): astfel în timp ce la 100—105°C nu au loc practic pierderi, la 125 °C acestea cresc pînă la 18% din azotatul introdus în șarjă.

d) Din datele prezentate, se remarcă o rezistență mecanică mare a granulelor (fig. 5) care variază de la 1,7 la 3 kg/granulă de 3 mm, pentru o variație a conținutului de umiditate de la 6,5 la 0,8%.

e) Se remarcă de asemenea o uniformitate pronunțată a dimensiunii granulelor (fig. 6), randamentul de granulare (proporția de granule cu diametrul de 2—5 mm) urcînd de la 80 la 93%, la o variație a umidității de la 2,5 la 0,8%.

Se constată tendința formării de granule mari cu creșterea umidității, de granule mici la scăderea acesteia.

O problemă importantă legată de tehnologia fabricării acestor îngrășăminte mixte este răcirea granulelor. Într-adevăr, dacă se ține seama de solubilitatea variabilă a azotatului de amoniu cu temperatura, se poate calcula că granulele calde la ieșirea de pe taler au un conținut de fază lichidă de circa 20%, ceea ce diminuează mult rezistența mecanică, le face să adere la dispozitivele de sortare și are ca efect micșorarea treptată a ochiurilor sitei.

Răcite la 30°C, conținutul de fază lichidă se micșorează la numai 5—7%, ceea ce are ca efect o mărire a rezistenței mecanice și crearea de condiții bune de sitare și măcinare a produsului reciclat. De aceea, răcirea forțată a granulelor sau depozitarea cu vînturare a acestora trebuie considerată ca o fază obligatorie de fabricație.

Tabela 6

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRODUSELOR OBȚINUTE ÎN COMPARAȚIE CU CELE PROPUSE

	U	P_2O_5 tot.	P_2O_5 asim.	$\frac{P_2O_5 \text{ asim.}}{P_2O_5 \text{ tot.}}$	$N_{tot.}$	N_{NH_3}	N_{HNO_3}	Raport N : P_2O_5 tot.
Compoziția chimică propusă								
Varianta III	1	12,9	11,0	85%	12,8	9,0	3,85	1:1
Varianta II	1	13,1	11,2	85%	13,1	8,6	4,50	1:1
Compoziția chimică realizată								
Proba numărul 4 III	6,4	14,5	13,4	92,5%	10,4	7,2	3,2	0,72:1
Proba numărul 5 III	2,2	14,7	13,4	91%	10,0	7,1	2,9	0,68:1
Proba numărul 6 III	2,6	13,5	12,8	94%	10,9	7,9	3,0	0,81:1
Proba numărul 7 III	1,7	13,7	13,0	91%	10,9	7,8	3,1	0,80:1
Proba numărul 15 III	1,8	13,4	12,8	96%	11,0	7,9	3,1	0,82:1
Proba numărul 16 III	2,0	13,1	10,5	80%	11,7	8,5	3,2	0,89:1
Proba numărul 17 III	2,3	12,8	10,3	80%	12,2	8,8	3,4	0,96:1
Proba numărul 8 II	0,8	13,3	13,2	99%	9,7	7,4	2,3	0,73:1
Proba numărul 9 II	2,0	15,3	14,5	95%	8,8	6,4	2,4	0,575:1
Proba numărul 10 II	1,1	12,6	11,6	92%	11,9	8,9	3,0	0,95:1
Proba numărul 11 II	1,2	12,9	11,8	91%	11,8	8,4	3,4	0,92:1
Proba numărul 12 II	2,9	13,1	11,1	85%	12,3	8,4	3,9	0,94:1
Proba numărul 13 II	1,9	13,8	12,3	90%	10,5	7,3	3,2	0,85:1
Proba numărul 14 II	1,0	12,4	10,4	84%	13,3	9,5	3,8	1,07:1
Proba numărul 15 III	3,0	21,6	20,2	93%	20,0	11,9	8,1	1,00:1

Un adaos la șarje recomandat în literatura de specialitate este acela de produs finit măcinat, care rezultă în diferite proporții de la sortarea granulometrică și reprezintă granulele mai mari de 5 mm și mai mici de 2 mm. Proporția maximă de retur rezultată din încercările în pilot a fost, după cum s-a arătat (fig. 6), de 20% față de cantitatea de granule rezultată. O serie de încercări făcute cu această proporție de retur adăugată șarjei au confirmat utilitatea acestui adaos prin care se reduce umiditatea inițială a șarjei cu circa 2% și se reduce pericolul supraîncălzirii masei. Granularea a decurs în condiții îmbunătățite față de șarja fără retur.

În tabela 6 se prezintă compoziția chimică a produselor obținute în diferite încercări în pilot prin variantele II și III.

Concluzii

În urma experimentărilor efectuate pe granulatorul taler, s-a stabilit posibilitatea obținerii îngrășămintelor mixte cu raport N:P=1:1 prin amestecarea superfosfatului praf, amoniacului anhidru și soluției de azotat de amoniu concomitent cu amonizarea și granularea. Pentru obținerea condițiilor optime de granulare este necesară îndepărtarea celei mai mari părți din umiditatea șarjei, ceea ce se realizează prin efectul exoterm al amonizării superfosfatului și a unor adaosuri de acid sulfuric și eventual azotic.

Prin respectarea unor anumite condiții de lucru și a proporției stricte între componenți, se pot obține granule uniforme cu conținut mic de umiditate, care nu necesită uscare ulterioară pentru a atinge rezistența mecanică necesară.

Retrogradarea fosfaților asimilabili și a celor solubili în apă, pierderile de amoniac și de azotat de amoniu se pot reduce la minimum prin respectarea acestor condiții de lucru.

Tehnologia propusă nu impune modificări mari ale instalației de granulare pe taler existentă, iar produsele obținute satisfac pe deplin condițiile fizice cerute de utilizare în agricultură: rezistență, neaglomerare, granulație uniformă.

Acest mod de realizare a procesului, prin realizarea simultană a operațiilor de amestecare, amonizare, granulare, uscare, bazat pe reglarea proporției de fază lichidă pe seama căldurii de reacție, reprezintă partea originală a lucrării, care a fost caracterizată invenție.

Realizarea procesului descris în fabricile existente de superfosfat duce la mărirea prețului de cost al îngrășămîntului mixt față de îngrășămintele simple corespunzătoare cu 10—15%. Creșterea prețului de cost se datorește în primul rînd transporturilor de materii prime cu azot, ambalajelor nerecuperabile ale acestora și consumului suplimentar de acid sulfuric.

La efectuarea procesului într-un combinat integrat care produce atît acid sulfuric și superfosfat, cît și amoniac și azotat de amoniu, reducerea cheltuielilor de ambalaj al azotatului de amoniu, de transport al diverselor materii prime cît și posibilitatea folosirii azotatului de amoniu ca semifabricat — soluție parțial concentrată — duce la o economicitate îmbunătățită a procedeului. Un alt element important economic este folosirea superfosfatului concentrat în amestec, ceea ce ridică concentrația produselor în substanțe nutritive și duce la reducerea prețului de cost la consumatori.

Toate aceste elemente economice fac din îngrășăminte mixte un sort de îngrășăminte de perspectivă în țara noastră.

Bibliografie

1. * * * În: Phosphorus and Potassium, 9, nr. 2, febr. 1964, p. 11—15.
2. * * * În: Commercial Fertilizer, 110, nr. 1, ian. 1965, p. 25—42.
3. Lockwood, M. H. Evoluția aspectului industriei de fosfați în S.U.A. În: Commercial Fertilizer, 104, nr. 2, febr. 1962, p. 24—26.
4. Ionescu, E., Preda, V. și Chiriță, Gh. Inv. 43067, 17.IV. 1965.
5. von Rippert, R. L. În: Brevet german 971284, 1959.

I. Moldovan și Marinela Man

Procedeu simplificat pentru obținerea fosfaților alcalini de puritate avansată

Fosfații alcalini — de amoniu, sodiu, potasiu — cu alte utilizări decît ca îngrășăminte se fabrică, în general, din acid fosforic termic, peste 80% din acesta fiind folosit la obținerea sărurilor de puritate tehnică și mai puțin de 10% cel obținut pe cale umedă.

Prețul de cost mai ridicat al acidului fosforic electrotermic sau nedisponibilitatea acestuia a dus la studii privind utilizarea acidului obținut pe cale umedă la obținerea fosfaților alcalini, cei de sodiu fabricîndu-se în cantitatea cea mai mare.

Impuritățile prezente în acidul obținut pe cale umedă constituie un dezavantaj mare, obținerea fosfaților menționați sub formă cristalizată întîmpină greutăți, mai ales atunci cînd se încearcă a se lucra în aceeași aparatură ca în cazul acidului fosforic termic după sistemul concentrare-cristalizare în vacuum. În timpul neutralizării, aproape întreaga cantitate de fier și aluminiu și parțial fluorul precipită sub formă de ortofosfați de fier, aluminiu, respectiv fluosilicat, împiedicînd astfel cristalizarea și provocînd gelifierea soluțiilor.

Aceste inconveniente pot fi înlăturate prin îndepărtarea prealabilă a impurităților precipitate în prima fază, separarea constituind de fapt dificultatea tehnică majoră, atunci cînd se folosește acid fosforic obținut pe cale umedă. Schematic, procedeul actual de obținere a fosfaților alcalini prezintă două faze distincte, și anume purificarea acidului și obținerea propriu-zisă a fosfaților alcalini.

În cazul fosfatului amoniacal impuritățile se separă în prima fază în decursul neutralizării cu amoniac, aceasta fiind partea cea mai importantă a procedeului, de respectarea condițiilor de amonizare depinzînd filtrarea în condiții optime a precipitatului de impurități format.

Pe scurt, tehnologia de fabricație actuală a fosfaților de amoniu constă din următoarele faze principale: amonizarea acidului fosforic obținut pe cale umedă în anumite condiții de temperatură, *p*H, grad de neutralizare, viteză de amonizare, urmată de filtrarea precipitatului rezultat, amonizarea în continuare a soluției filtrate într-un cristalizator continuu sub vacuum, separarea prin centrifugare a cristalelor de fosfați de amoniu. În funcție de utilizările ulterioare ale fosfaților de amoniu, aceștia se amestecă sau nu cu turta rezultată la filtrarea impurităților, care conține circa 18% din P_2O_5 introdus ca acid și cantități mari de amoniac, după care se usucă.

Datorită condițiilor severe de obținere a unei turte ușor filtrabile, pentru ca procedeul să fie economic acidul fosforic obținut pe cale umedă trebuie să conțină cantități mici de fier și aluminiu, respectiv să fie fabricat dintr-o rocă de calitate superioară.

Utilizările celorlalți fosfați alcalini — de sodiu, potasiu — în industria alimentară, detergenților sau ca medii de cultură impun, ca și în cazul menționat, o purificare avansată a acidului fosforic nu numai de fier și aluminiu, care împiedică cristalizarea, dar și de ioni SO_4, arsen, plumb, fluor.

Pentru ca filtrarea și spălarea precipitatelor separate în diferite etape ale purificării să decurgă în bune condiții, concentrația acidului trebuie să fie cuprinsă între 25 și 30% P_2O_5.

Deoarece substanțele organice prezente în roca fosfatică colorează acidul fosforic obținut pe cale umedă, culoare care persistă și după purificare, este necesar ca materia primă să se calcineze înainte de atacul cu acid sulfuric, înlăturîndu-se în același timp și CO_2, care produce, de obicei, spumarea pulpei.

În condițiile actuale de fabricare a fosfaților de sodiu sau potasiu, impuritățile se elimină în mai multe etape.

Dintre diversele impurități prezente în acidul fosforic obținut pe cale umedă, acidul fluosilicic este primul care se separă în procesul de purificare. Eliminarea sub formă de fluosilicat de sodiu are loc neutralizînd parțial acidul la pH=2 cu o soluție saturată de carbonat de sodiu, respectiv de potasiu, sau cu o soluție-mamă de Na_2HPO_4.

Eliminarea nu este completă, datorită solubilității fluosilicatului, care crește pe măsură ce con-

Tabela 1

Produsul	Analiza chimică, %										
	P_2O_5*	SO_4	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	SiO_2	*n*-Butanol	H_2O	d_{20}	Randamentul de extracție
Acid fosforic din rocă de R.D. Vietnam	32,1 (44,3)	3,88	0,17	1,30	1,49	1,40	0,95	—	—	1,405	—
Acid fosforic din apatită de Kola	26,6 (36,4)	1,98	0,16	0,33	0,49	1,98	0,66	—	—	1,3	—
Extract organic din acid de R.D. Vietnam	10,5 (13,9)	0,62	urme	0,02	0,013	0,183	—	62,2	23,1	0,925	91,2
Extract organic din acid de Kola	11,68 (16,14)	0,45	urme	0,016	0,008	0,176	—	60,1	20,3	0,947	93,05

* Valorile din paranteză reprezintă conținutul de H_3PO_4.

centrația acidului în P_2O_5 scade, cantitățile mici care mai rămîn eliminîndu-se într-o altă etapă a neutralizării.

Purificarea de arsen și plumb se face cu ajutorul unei soluții de sulfură de sodiu, concomitent cu precipitarea sulfatului, utilizînd carbonat sau hidroxid de bariu.

Acidul filtrat — la această fază — conține fier și aluminiu prezenți inițial, cantități mici de fluor și urme de bariu. Prin neutralizare cu o soluție saturată de carbonat de sodiu, respectiv potasiu, la *p*H=4,0—4,2, fierul și aluminiul precipită ca fosfați, iar fluorul rămas — ca fluorură de aluminiu sau sodiu. Încălzirea suspensiei la circa 100 °C ajută, pe de o parte, la eliminarea CO_2 și la trecerea bariului în fosfat de bariu insolubil, iar pe de altă parte la obținerea unui precipitat de fosfați de fier și aluminiu ușor filtrabil. Această treaptă a purificării este cea mai greoaie, precipitatul care se formează este voluminos, filtrează greu și reține o cantitate mare de acid, care trebuie îndepărtată prin spălare.

Pierderile de P_2O_5 la purificare sînt de 15—25% din cantitatea totală adusă de acid în funcție de impurități, marea majoritate rămînînd în precipitatul de fosfați de fier și aluminiu, care, datorită conținutului său ridicat de P_2O_5 asimilabil — peste 99% —, poate fi folosit ca ingredient în îngrășămintele mixte.

În procedeele actuale, filtratul, după această treaptă de purificare, se utilizează la obținerea fosfaților de sodiu, respectiv de potasiu, după tehnologia binecunoscută de concentrare și cristalizare.

După cum rezultă din cele arătate procedeele de obținere a fosfaților alcalini puri sînt greoaie, ceea ce a limitat utilizarea în acest scop a acidului fosforic obținut pe cale umedă.

Deși în industria organică și petrochimică se folosesc curent dizolvanții pentru fabricarea diverselor produse, întrebuințarea lor economică în industria anorganică s-a extins abia în ultimii ani, la început la extracția uraniului și, ulterior, la extracția metalelor din soluție și la obținerea acizilor și sărurilor solubile în apă.

Pe această linie prezintă un interes practic obținerea acidului fosforic din soluții care conțin diferite săruri și în special din soluția rezultată la atacul fosforitelor naturale de calitate inferioară cu diverși acizi minerali.

Aplicarea extracției lichid-lichid a acidului fosforic obținut pe cale umedă, utilizînd dizolvanți polari parțial miscibili cu apa, realizează o purificare avansată a acidului, indiferent de conținutul de impurități prezente în acesta, dat fiind cunoscut faptul că numai acidul fosforic se dizolvă selectiv în dizolvant, nu și fosfații de fier, aluminiu, sulfat de calciu, fluosilicat de sodiu.

Tabela 2

Nr. crt.	Viteza de amonizare, $m^3NH_3/m^3.h$	Temperatura, °C	*p*H	Raportul molar $NH_3 : H_3PO_4$	Analiza chimică, %			Pierderi, %	
					$P_2O_{5tot.}$	$P_2O_{5sol.}$	NH_3	NH_3	*n*-butanol
1	110	46	4,0	1	62,0	61,9	12,7	0,4	1,2
2	110	50	4,8	1,01	61,3	61,4	13,0	0,35	1,8
3	115	48	5,2	1,15	60,2	60,0	13,5	0,54	2,0
4	115	54	5,8	1,39	58,3	58,0	16,4	0,7	1,6
5	110	50	6,2	1,705	57,0	56,8	19,4	0,8	1,5
6	110	51	6,4	1,72	56,4	56,2	19,5	1,0	1,7
7	115	53	6,8	1,93	53,7	53,6	20,8	1,1	2,4
8	115	57	7,0	1,98	53,6	53,5	21,1	1,2	2,6
9	110	60	7,4	2,01	53,05	52,9	21,08	1,5	3,8

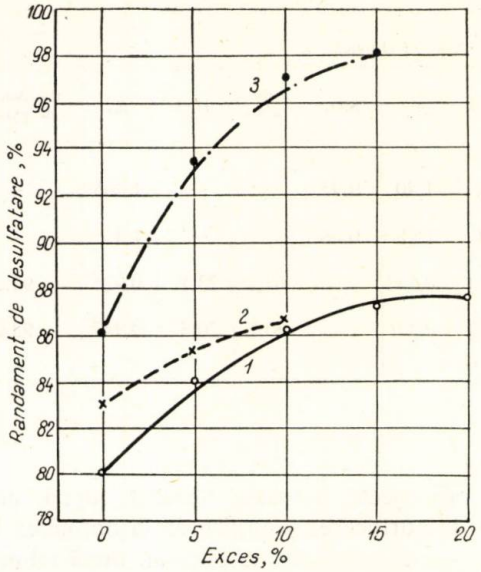


Fig. 1. Variaţia randamentului de desulfatare cu cantitatea de reactiv folosită:
1 – CaO; *2* – $CaCO_3$; *3* – $Ba(OH)_2$.

În general, acidul fosforic se extrage cu toate clasele de dizolvanţi organici, cum ar fi: alcooli cu greutate moleculară diferită (de la C_4 la C_{10}), cetone, eteri şi acizi organici, fiecăruia corespunzînd un anumit coeficient de repartiţie. Mărimea coeficientului de repartiţie determină numărul de trepte teoretice necesare extracţiei maxime a acidului fosforic, deci utilizarea specifică a lor.

Concentraţia la echilibru a acizilor în faza organică, respectiv capacitatea de dizolvare a dizolvantului, cresc o dată cu constanta dielectrică a acestora, în frunte situîndu-se alcoolul amilic terţiar şi *n*-butanolul.

Încercări de laborator

Noul procedeu studiat şi pus la punct se bazează pe insolubilitatea fosfaţilor alcalini în dizolvantul organic, care cristalizează o dată cu neutralizarea extractului de H_3PO_4 – *n*-butanol–apă, cu amoniac, carbonat sau hidroxid de potasiu.

Extracţia acidului fosforic obţinut pe cale umedă cu circa 30% P_2O_5 cu *n*-butanol s-a realizat într-un extractor continuu de laborator de tip mixer-settler, cu o capacitate de 1 kg P_2O_5/h.

Folosind un raport volumetric dizolvant: acid cuprins între 1 şi 1,45, valori rezultate din diagrama de echilibru H_3PO_4–H_2O–*n*-butanol, stabilită experimental în laborator pentru produse pure, lucrînd cu şase unităţi de extracţie, s-au obţinut randamente de extracţie cuprinse între 90 şi 93% faţă de P_2O_5 total din acidul fosforic şi de 98–99% faţă de cel liber.

În tabela 1 se redă compoziţia acizilor fosforici utilizaţi, obţinuţi din rocă de R.D. Vietnam sau apatită de Kola, şi a extractului organic rezultat. Aceste două materii prime reprezintă limitele minime şi maxime de impurităţi din fosforitele utilizate în prezent la fabricarea acidului fosforic.

Atît acidul sulfuric cît şi cel fluosilicic, deşi cu coeficienţi de distribuţie mai mici, se extrag cu *n*-butanolul, o dată cu acidul fosforic.

Atunci cînd utilizarea fosfaţilor de amoniu sau potasiu impune o purificare mai avansată a produsului în ceea ce priveşte conţinutul de fluor şi SO_4, îndepărtarea acestora din extractul organic de H_3PO_4–H_2O–*n*-butanol se poate realiza uşor, înainte de neutralizare. În acest scop se foloseşte carbonat de sodiu sau potasiu pentru precipitarea fluorului sub formă de fluosilicat şi pentru eliminarea SO_4 oxid sau carbonat de calciu. În toate cazurile precipitatul se obţine sub formă de granule, ceea ce uşurează separarea lui de extractul organic.

În figura 1 sînt prezentate datele privind eliminarea ionului SO_4 cu diverşi agenţi de purificare.

Obţinerea fosfaţilor de amoniu – mono-şi diamoniacal –, precum şi a fosfatului monopotasic comportă, după noua tehnologie, următoarele faze principale:

– Extracţia acidului fosforic obţinut pe cale umedă cu *n*-butanol.

– Neutralizarea extractului organic.

– Separarea precipitatului de dizolvant.

– Uscarea produsului cu recuperarea dizolvantului reţinut.

– Anhidrizarea dizolvantului în vederea recirculării.

A. Fosfaţi de amoniu

Conform diagramei de echilibru în sistemul H_3PO_4–NH_3–H_2O, în funcţie de gradul de neutralizare, se pot obţine fie fosfat monoamoniacal, fie

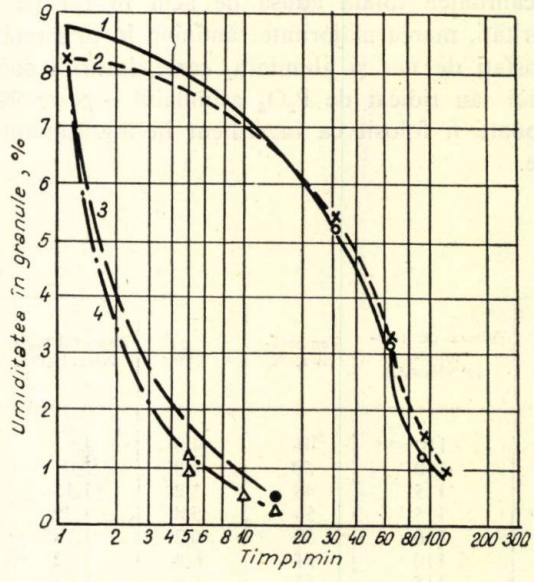


Fig. 2. Variaţia conţinutului de apă al cristalelor cu timpul de uscare:
1 – $NH_4H_2PO_4$, uscare statică; *2* – $(NH_4)_2HPO_4$, uscare statică; *3* – $NH_4H_2PO_4$, uscare-fluidizare; *4* – $(NH_4)_2HPO_4$, uscare-fluidizare.

fosfat diamoniacal, care se separă din extractul organic sub formă cristalină în timpul neutralizării, fără a mai fi necesară operația de concentrare — cristalizare în vacuum, așa cum se obișnuiește atunci cînd se utilizează acidul fosforic electrotermic.

Utilizînd extractul organic de compoziția arătată în tabela 1 s-au obținut rezultatele prezentate în tabela 2.

Datorită căldurii de reacție care ridică temperatura pulpei, o parte din dizolvant distilă azeotrop, condensarea vaporilor de *n*-butanol — apă duce la recuperarea dizolvantului, astfel încît pierderile nu depășesc 0,2—0,3%.

Conținutul de P_2O_5 în dizolvant scade pe măsură ce gradul de amonizare crește, ajungînd la sub 0,01%, ca urmare a solubilității mai mici a fosfatului diamoniacal în comparație cu cel monoamoniacal.

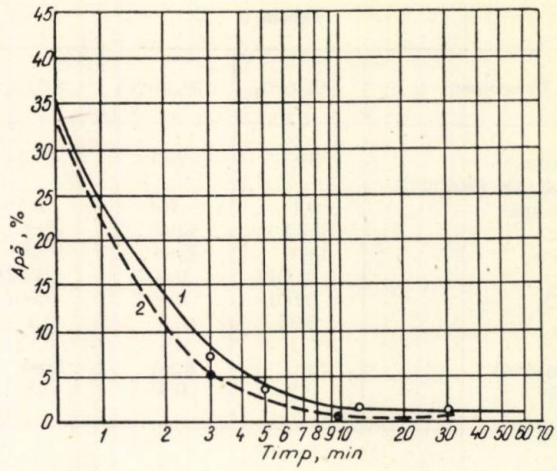


Fig. 3. Variația umidității granulelor cu timpul de uscare:
1 — uscare la 80—85°C; *2* — uscare la 90—100°C.

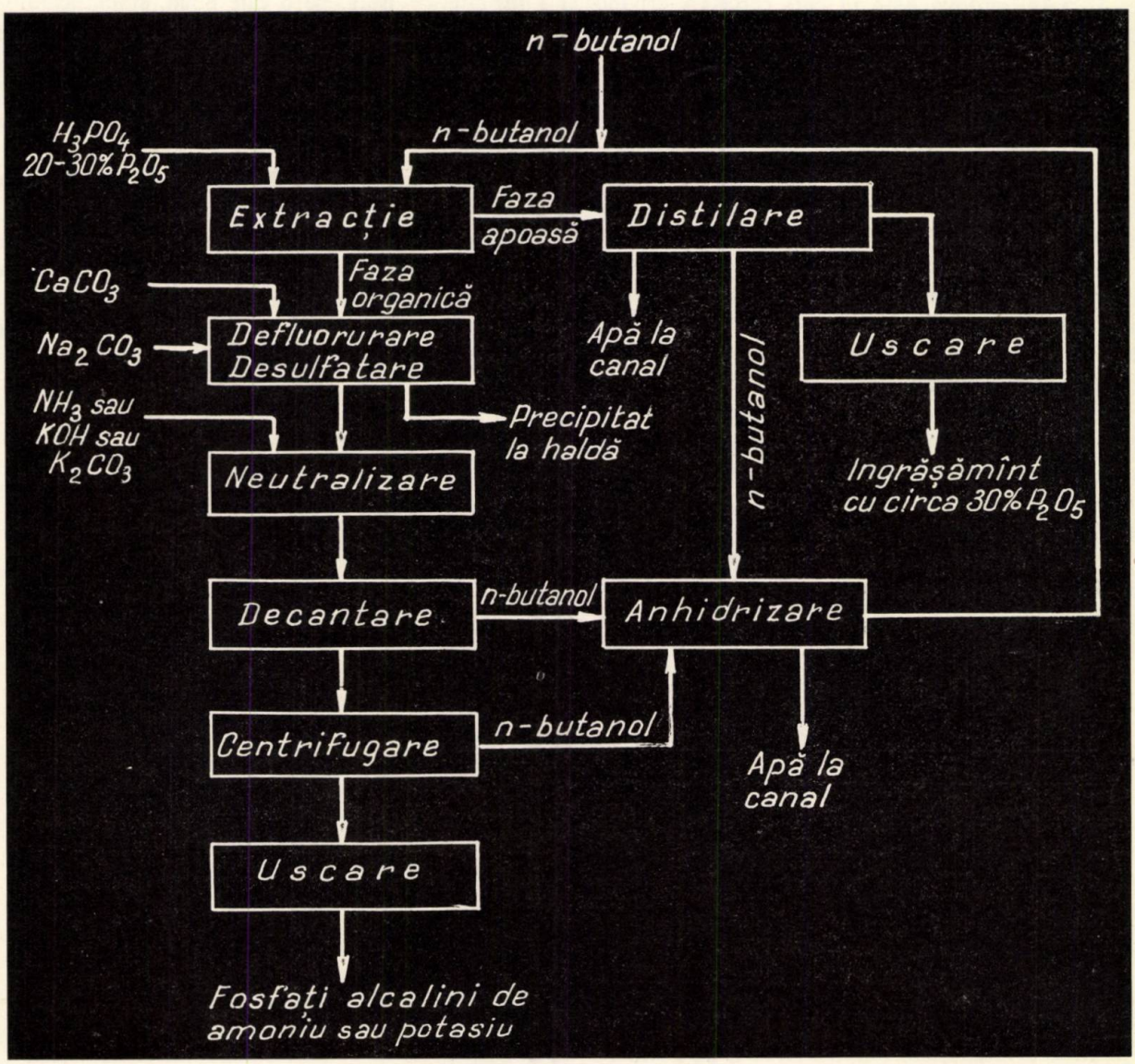


Fig. 4. Schema de obținere a fosfaților alcalini direct din extractul organic.

Tabela 3

Componenţii, %	$NH_4H_2PO_4$	$(NH_4)_2HPO_4$	$KHPO_4$
Conţinut	99,1	99,1	99,4
Substanţe insolubile în apă	0,1	0,1	0,1
Clor	lipsă	lipsă	lipsă
Arsen	lipsă	lipsă	lipsă
Fier	0,0021	0,002	0,0023
Al_2O_3	0,001	0,001	0,001
SO_4	0,35	0,36	0,3
F	0,1	0,1	0,12
n-Butanol	lipsă	lipsă	lipsă
Apă	0,5	0,45	0,5

Reducerea umidităţii produsului obţinut după filtrare de la 6—8 la circa 1% se realizează concomitent cu recuperarea dizolvantului reţinut de cristale, prin încălzire cu gaze calde la 80—85 °C, aşa cum se vede în figura 2.

Pierderile de dizolvant datorite antrenării sînt de circa 4—5 kg/t produs, fiind în curs cercetări privind reducerea lor la valori minime posibil, prin captare.

B. Fosfat monopotasic

Neutralizînd extractul organic de H_3PO_4—H_2O—*n*-butanol cu hidroxid sau carbonat de potasiu la un *p*H cuprins între 4,5 şi 4,6, din dizolvant se separă fosfatul monopotasic.

Atît hidroxidul cît şi carbonatul de potasiu s-au folosit sub formă solidă, introducerea lor ca soluţie saturată nu ar fi permis cristalizarea fosfatului monopotasic, în acest caz acesta dizolvîndu-se în faza apoasă care se separă.

Datorită căldurii de reacţie temperatura în timpul neutralizării ajunge la 50—60 °C şi, ca urmare, o parte din *n*-butanol distilă azeotrop. Aceste pierderi de dizolvant se reduc la maximum 0,3%, dacă vaporii care distilă sînt condensaţi prin răcire.

În toate încercările efectuate, fosfatul monopotasic s-a obţinut în dizolvantul organic sub formă de granule; granularea începe la *p*H=3,8 şi se desăvîrşeşte la *p*H-ul final de 4,5-4,6, fiind favorizată de apa care rezultă din reacţia de neutralizare a acidului fosforic.

Mai mult de 85% din granule au avut diametrul cuprins între 1 şi 4 mm.

Reducerea umidităţii, de la 32—35%, cît a fost necesar pentru formarea granulelor, la circa 0,5% s-a realizat prin uscare în strat fluidizat, concomitent cu recuperarea dizolvantului reţinut de granule.

Conform rezultatelor prezentate în figura 3, timpul de uscare este de 10, respectiv de 20 min, în funcţie de temperatura de uscare.

În tabela 3 se redă calitatea produselor obţinute.

Concluzii

Noul procedeu de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă prin extracţie cu dizolvanţi permite obţinerea fosfaţilor de amoniu şi potasiu de puritate avansată, pe o cale nouă, simplificată.

Separarea avansată a impurităţilor prezente în acidul fosforic obţinut pe cale umedă la faza de extracţie asigură calitatea fosfaţilor, aceştia fiind comparabili cu cei obţinuţi din acid fosforic electrotermic.

Randamentul mare de recuperare a P_2O_5 de peste 90% asigură economicitatea procedeului.

Cercetările în curs urmăresc reducerea pierderilor de *n*-butanol în diversele faze ale procesului care au fost pentru toate produsele de circa 5 kg/t.

Este în curs de realizare o instalaţie-pilot, conform fluxului tehnologic prezentat în figura 4.

Bibliografie

1. Moldovan, I. şi Man, M. În: Rev. Chim. 13, nr. 8, aug. 1963, p. 437—445.
2. Houston, E. C., Yates, L. D. şi Haunschild, R. L. În: J. Agr. Food Chem. 3, nr. 1, ian. 1955, p. 43—46.
3. Golinko, Z. S. În: J. Prikl. Him. 38, nr. 2, febr. 1965, p. 271—275.
4. Repenkova, T. G. şi Kopilov, V. A. În: Him. promîşlennosti nr. 6, iun. 1965, p. 462—465.

M. Constantinescu

DESULFURAREA GAZELOR NATURALE FOLOSITE PENTRU OBȚINEREA GAZULUI DE SINTEZĂ NECESAR FABRICĂRII AMONIACULUI

În țara noastră, pentru fabricarea amoniacului se folosesc gaze naturale și gaze de sondă. Gazele naturale au un conținut mediu de 98—99,0% vol. CH_4 și pînă la 10 mg S/Nm³ sub formă de H_2S sau sulf organic.

Conținutul în sulf, atît la gazul metan cît și la gazele de sondă, nu depășește 10 mg S/Nm³ H_2S, însă în mod curent este sub 5 mg S/Nm³. Sulful din gazele naturale poate otrăvi catalizatorii de nichel pentru conversia metanului sau catalizatorul de fier pentru sinteza amoniacului. Deoarece catalizatorii de nichel pentru conversia metanului sînt foarte sensibili la sulf la temperaturi de reacție sub 800°C, temperatura de reacție în cuptorul de cracare fiind sub această temperatură, instalațiile de conversie a metanului în cuptor tubular trebuie prevăzute cu instalații de desulfurare.

Conținutul de sulf din gazul natural la intrarea în cuptorul de cracare nu trebuie să depășească concentrația de 0,2—0,5 mg S/Nm³.

În procedeul conversiei catalitice a metanului cu oxigen și abur temperatura de lucru în convertizorul de metan fiind peste 850°C, nu mai este necesară desulfurarea gazului natural.

Pentru îndepărtarea sulfului organic se folosesc:

— metode catalitice bazate pe reacții de hidroliză cu vapori de apă sau pe reacții de hidrogenare a substanțelor care conțin sulf la hidrogen sulfurat (ZnO; ZnO + Fe_2O_3 etc.). Hidrogenul sulfurat poate fi eliminat din gaze prin metoda de absorbție în soluții alcaline;

— metode catalitice de oxidare a sulfului organic la sulf sau SO_2 pe cale uscată sau umedă;

— metode de oxidare a sulfului organic prin absorbție sau adsorbție, care elimină complet hidrogenul sulfurat din gaze, însă sulful organic numai parțial. De aceea, cele mai eficace metode sînt cele catalitice la temperaturi ridicate.

Desulfurarea catalitică a gazului metan

Prin desulfurarea catalitică a gazului metan, sulful organic se transformă în prima fază în H_2S, și apoi se absoarbe sau se adsoarbe. Catalizatorii folosiți măresc viteza reacției de transformare a sulfului organic în hidrogen sulfurat.

Dintre componentele organice cu sulf se hidrolizează ușor CS_2, COS, mercaptanii, în schimb viteza de hidroliză a tiofenului este mult mai mică.

Tabela 1

INFLUENȚA EXCESULUI DE VAPORI H_2O ASUPRA ECHILIBRULUI REACȚIEI (I)

Temperatura, °C	20	100	200	300	400	500	600	700	800
$K_1 = \frac{[H_2S]^2 \cdot [CO_2]}{[CS_2] \cdot [H_2O]^2}$	$5{,}21.10^{15}$	$1{,}21.10^{12}$	$1{,}91.10^{9}$	$2{,}9.10^{7}$	$1{,}5.10^{6}$	$1{,}8.10^{5}$	$3{,}4.10^{4}$	$9{,}2.10^{3}$	$3{,}0.10^{3}$

Tabela 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI REACȚIEI (2)

Temperatura, °C	20	100	200	300	400	500	600	700	800
$K_2 = \frac{[CO_2] \cdot [H_2S]}{[COS] \cdot [H_2O]}$	$7{,}25.10^5$	$3{,}16.10^4$	$2{,}75.10^3$	$5{,}55.10^2$	$1{,}85.10^2$	81,0	43,1	26,1	17,3

1. *Hidroliza sulfului organic*

Reacțiile de hidroliză ale CS_2, COS etc. cu vapori de apă sînt:

$CS_2 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2S$; $\Delta H°298 = -15{,}64$ kcal (1)

$COS + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2S$; $\Delta H°298 = -8{,}27$ kcal (2)

Reacția (1) are loc cu degajare de căldură și fără variații de volum. Creșterea presiunii nu influențează echilibrul reacției, iar creșterea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga. Constanta de echilibru K_1 este foarte mare, ceea ce înseamnă că echilibrul este deplasat spre dreapta. Cu creșterea temperaturii constanta de echilibru scade, însă rămîne suficient de mare. Excesul de vapori de apă deplasează echilibrul reacției spre dreapta, conform tabelei 1.

Reacția (2) are loc cu degajare de căldură și fără variație de volum. Căldura degajată este mai mică decît la reacția (1). Creșterea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga, iar creșterea presiunii nu influențează.

Constanta de echilibru scade cu creșterea temperaturii. În afara reacțiilor (1) și (2) în funcție de compoziția gazului și de condițiile procesului pot avea loc și alte reacții secundare, cu participarea O_2, H_2S, H_2, hidrocarburilor, CO etc. Din H_2S și hidrocarburi nesaturate se pot forma mercaptani etc.

Tabela 3

PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE SUBSTANȚELOR PARTICIPANTE LA REACȚII

Substanța	Starea	Căldura de formare $\Delta H°298$ kcal/mol	Entropia $\Delta S°298$ cal/gr. mol	Energia liberă de formare $\Delta G°298$ kcal/mol
CS_2	gaze	27,55	56,84	−15,55
COS	gaze	−32,80	55,37	−40,45
CO_2	gaze	−94,05	51,06	−94,25
H_2O	gaze	−57,79	45,10	−54,63
H_2S	gaze	− 4,81	49,15	− 7,89

Proprietățile termodinamice ale substanțelor participante la reacții sînt date în tabela 3.

Variația energiei libere pentru reacțiile (1) și (2) cu temperatura este dată în tabela 4.

Energia liberă este negativă atît pentru reacția (1) cît și pentru reacția (2) și crește cu temperatura, fără a deveni pozitivă. Aceasta arată că din punct de vedere termodinamic reacțiile (1) și (2) de hidroliză a compușilor organici de sulf sînt posibile în condițiile normale.

Catalizatorii pentru hidroliza sulfului organic folosesc hidroxidul de fier puternic alcalinizat numit catalizator Redmund, sau un amestec de sulfură de cupru și oxid de crom pe cărbune activ etc.

Viteza volumetrică folosită este în funcție de gradul de purificare: se folosesc viteze volumetrice între 500 și 2 000 h^{-1}. Pentru a atinge un înalt grad de purificare maximă, 0,05 mg S/Nm^3, se folosește cataliza în mai multe trepte, cu îndepărtarea H_2S format după fiecare treaptă cu ZnO activ.

Catalizatorii pe bază de oxid de zinc activat se folosesc cu succes pentru îndepărtarea sulfului organic din gazele naturale la temperaturi de 400°C. Reacția dintre ZnO și sulf organic are loc cu fixarea sulfului sub formă de ZnS.

Catalizatorul de zinc activat reacționează cu sulful organic și în absența H_2, iar vaporii de apă nu au o influență negativă la 400°C, cînd are loc reținerea completă a sulfului; la temperaturi sub 350°C, vaporii de apă chiar în cantități mici scad gradul de

Tabela 4

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE PENTRU REACȚIILE (1) și (2) CU TEMPERATURA

Ecuația temperaturii, °K	293	373	473	573	673	773	873	973	1 073	1 173
$CS_2 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2S$	−21 034,8	−21 051,5	−20 052,3	−19 531,7	−19 096,7	−18 661,8	−18 070,1	−17 626,0	−17 042,2	−16 498
$COS + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2S$	− 7 803,3	− 7 666,5	− 7 430,8	− 7 183,7	− 6 961,1	− 6 738,6	− 6 527,8	− 6,260,9	− 6 067,9	− 5 824,1

Tabela 5

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE DE FORMARE PENTRU REACȚIILE (1) ȘI (2)

Ecuația	Energia liberă de formare $\Delta G°$, kcal/mol la temperatura, °K					
	500	600	700	800	900	1 000
$CS_2+2H_2 \rightleftharpoons C+2H_2S$	−27 051,6	−23 099,1	−22 704,7	−19 859,2	−17 370,3	−14 880,4
$COS + H_2 \rightleftharpoons CO+H_2S$	− 2 044,8	− 2 843,2	− 3 644,9	− 4 400,1	− 5 260,4	− 5 830,0

adsorbție de la 99 la 94% la viteze volumetrice cuprinse între 500 și 2 000 h^{-1}.

Gradul de conversie crește cu temperatura, de la 200 la 400°C, cînd se poate atinge purificarea completă.

La 400°C, mărirea vitezei volumetrice de la 500 la 2 000 h^{-1} nu influențează gradul de purificare. La temperaturi de pînă la 350°C creșterea vitezei volumetrice micșorează gradul de purificare.

Bioxidul de carbon din gaze nu scade gradul de purificare. Prezența oxigenului duce la formarea bioxidului de sulf, ca rezultat al oxidării sulfului organic și al sulfurii de zinc. Catalizatorul de zinc activat cu crom este activ și în prezența O_2, îndepărtarea sulfului organic realizîndu-se complet.

Catalizatorul format din sulfură de cupru și oxid de crom se dezactivează de acetilena din gaze; pentru aceasta catalizatorul se protejează prin hidrogenarea produșilor acetilenici cu un catalizator pe bază de sulfură de nichel sau de molibden.

2. *Hidrogenarea catalitică a sulfului organic din gazele naturale*

Sulful organic din gazele naturale se poate hidrogena la H_2S, conform următoarelor reacții:

$$CS_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2S;\ \Delta H° = -37{,}18 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

$$COS + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2S;\ \Delta H° = +1{,}6 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

$$CS_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2S;\ \Delta H° = -55{,}0 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

Mai pot avea loc și reacțiile de hidrogenare a mercaptanilor RCH_2S și C_4H_4S de asemenea în H_2S.

Variația energiei libere de formare în kcal/mol cu temperatura pentru reacțiile (1) și (2) din acest capitol este dată în tabela 5.

Pentru reacția (1) energia liberă de formare este negativă și crește cu creșterea temperaturii, însă rămîne tot negativă.

Pentru reacția (2) slab endotermă energia liberă de formare este negativă și scade cu creșterea temperaturii. Deci, din punct de vedere termodinamic ambele reacții sînt posibile.

Pentru reacția (3) energia liberă de formare variază cu temperatura, după cum se arată în tabela 6.

Tabela 6

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE DE FORMARE CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIA (3)

Ecuația	Energia liberă de formare $\Delta G°$, kcal/mol la temperatura, °K				
	353	373	393	413	433
$CS_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2S$	+7 700	+4 600	−2 160	−9 800	−18 500

Energia liberă se observă că este pozitivă pînă la 110°C (383°K), după care devine negativă și scade în continuare cu temperatura. Peste 110°C reacția poate avea loc în sensul dorit.

Proprietățile termodinamice ale substanțelor participante la reacție sînt date în tabela 7.

Tabela 7

PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE REACTANȚILOR

Substanța	Starea	Căldura de formare $\Delta H°298$, kcal/mol	Entropia $\Delta S°298$, cal/gr. mol	Energia liberă de formare $\Delta G°$ 298, kcal/mol
CO	gaze	−26,41	47,30	−32,80
CH_4	gaze	−17,89	44,50	−12,14

Din analiza energiilor libere de formare la 25°C a compușilor participanți la reacție, se observă că

Tabela 8

VARIAȚIA CONSTANTEI DE ECHILIBRU A REACȚIEI (1) CU TEMPERATURA

Reacția	$K_1 = \frac{[H_2S]^2\,[C]}{[CS_2]\,[H_2]^2}$ la temperatura, °K					
	500	600	700	800	900	1 000
$CS_2+2H_2 \rightleftharpoons C+2H_2S$	$6{,}99.10^{11}$	$1{,}03.10^{9}$	$1{,}27.10^{7}$	$2{,}72.10^{5}$	$1{,}68.10^{4}$	$1{,}81.10^{3}$

Tabela 9

VARIAȚIA CONSTANTEI DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIA (2)

Reacția	$K_2 = \frac{[H_2S].[CO]}{[COS].[H_2]}$ la temperatura, °K					
	500	600	700	800	900	1 000
$COS+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2S$	7,55	10,9	13,8	16,0	17,8	19,0

energiile libere de formare pentru produșii care rezultă din reacții sînt mai negative și mai mici decît energiile libere ale produșilor inițiali.

În anumite condiții de temperatură, CS_2, COS, CH_2S, C_4H_4S se transformă în H_2S, CH_4, C_x, CO, CO_2 în exces de vapori de apă sau hidrogen.

Energia liberă de formare a C_x este nulă, în timp ce energia liberă de formare a CH_4 este negativă; rezultă că carbonul format în reacții se poate transforma în CH_4.

Reacția (1) are loc cu degajare de căldură și micșorare de volum. Creșterea temperaturii defavorizează reacția de hidrogenare, în timp ce creșterea presiunii deplasează echilibrul spre formarea de H_2S și C_x, care se poate transforma în metan.

Constanta de echilibru a reacției (1) scade cu creșterea temperaturii, după cum este redat în tabela 8.

Valoarea constantei de echilibru este mare, ceea ce înseamnă că echilibrul este deplasat spre dreapta. Reacția (2) are loc cu absorbție de căldură și fără variație de volum. Înseamnă că presiunea nu influențează echilibrul. Creșterea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre dreapta și, ca urmare, constanta de echilibru crește cu temperatura, după cum se arată în tabela 9.

Reacția (3) are loc cu micșorare de volum și cu degajare de căldură. Creșterea presiunii deplasează echilibrul spre dreapta, iar creșterea temperaturii spre stînga. Constanta de echilibru:

$$K_3 = \frac{[CH_4]\cdot[H_2S]^2}{[CS_2]\cdot[H_2]^4}$$

crește cu temperatura, după cum se indică în tabela 10.

Pentru hidrogenarea catalitică a sulfului organic din gazele naturale se folosesc două tipuri de catalizatori:

— catalizator pe bază de oxizi de cobalt și molibden;

— catalizator pe bază de cupru-aluminiu-crom.

Catalizatorul pe bază de oxizi de cobalt și molibden conține 12—13% oxizi de cobalt și molibden și se folosește pentru eliminarea sulfului organic din gazele naturale înaintea conversiei metanului cu vapori de apă. Se folosește în următoarele condiții tehnologice:

temperatura gazului, °C	
— la intrare	288
— la ieșire	399
presiunea, at	10,5
viteza volumetrică, h^{-1}	~ 300

Catalizatorul pe bază de cupru-aluminiu și crom hidrogenează selectiv COS din gazele naturale la H_2S. Se folosește la temperatura de 204—316°C, presiuni cuprinse între 1 și 30 at, la viteze volumetrice între 500 și 2 000 h^{-1}, gazul natural fiind saturat cu vapori de apă.

Conținutul în sulf organic (COS) în gaz scade de la 4.10^{-4}% la intrare la $0{,}5.10^{-4}$% sulf organic la ieșire.

Instalația de desulfurare a gazului metan prin hidroliza substanțelor organice care conțin sulf

Desulfurarea metanului cuprinde instalația pentru transformarea catalitică a sulfului organic în hidrogen sulfurat la 350—400°C și instalația de absorbție a hidrogenului sulfurat.

Drept catalizatori pentru hidroliză se folosesc, după cum s-a arătat, hidroxizi de fier puternic alcalinizați, sub formă de granule cilindrice, cu diametrul de 10 × 10 mm, de culoare brun-roșcată. Este denumit catalizator Redmund și are următoarea compoziție: Fe_2O_3 55,9%; Na_2CO_3 14,9%; Al_2O_3 13%; CuO 3,72%.

Tabela 10

CREȘTEREA CONSTANTEI DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIA (3)

Reacția	$K_3 = \frac{[CH_4]\cdot[H_2S]^2}{[CS_2].[H_2]^4}$ la temperatura, °K				
	353	373	393	413	433
$CS_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2S$	10^{-5}	$1{,}99.10^{-3}$	15,84	31 622	$2{,}5.10^{9}$

Viteza volumetrică este de circa 500 m^3 CH_4/m^3 catalizator.h.

Ca masă absorbantă se folosește oxidul de zinc, care se prezintă sub formă de pastile albe cilindrice de 7 × 7 mm, care au rolul de a fixa hidrogenul sulfurat din gaz sub formă de sulfură de zinc. Oxidul de zinc lucrează la aceeași temperatură, ca și atunci cînd este folosit la transformarea sulfului organic din gaze (350—400°C).

Se folosesc cataliza cu mai multe trepte și absorbția H_2S, format după fiecare treaptă.

Metanul, comprimat la 24 at, se umezește cu abur și se preîncălzește la 350—400°C, introducîndu-se în recipientul de desulfurare. Instalația este formată din două recipiente de desulfurare care pot fi cuplate paralel sau în serie. Fiecare recipient are mai multe straturi de catalizator, care alternează cu etajele cu oxid de zinc. După desulfurare gazul trece printr-un filtru de praf, unde se separă praful de oxid de zinc și de catalizator.

Temperaturile sînt măsurate la intrarea în instalație, după preîncălzitor, și la intrarea în recipientele de desulfurare. Un ventil pneumatic de pe conducta de gaze spre cuptorul de cracare închide conducta în cazul opririi pentru avarii.

Gazul desulfurat conține 0,2—1 mg S/Nm^3.

3. *Oxidarea catalitică a sulfului organic din gazele naturale*

Oxidarea sulfului organic la S sau SO_2 cu oxigen are loc conform următoarelor reacții:

$$COS + 1/2\,O_2 \rightleftarrows CO_2 + S_{romb}$$
$$\Delta H = -\ 59{,}5 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$CS_2 + O_2 \rightleftarrows CO_2 + S_{romb}$$
$$\Delta H = -\ 121{,}6 \text{ kcal} \quad (2)$$

$$H_2S + 1/2\,O_2 \rightleftarrows H_2O + S_{romb}$$
$$\Delta H = -\ 52{,}59 \text{ kcal} \quad (3)$$

$$H_2S + 3/2\,O_2 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$
$$\Delta H = -\ 123{,}9 \text{ kcal} \quad (4)$$

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftarrows 4H_2O + 3SO_{2romb}$$
$$\Delta H = -\ 35{,}00 \text{ kcal} \quad (5)$$

$$COS + 3/2\,O_2 \rightleftarrows CO_2 + SO_2$$
$$\Delta H = -\ 132{,}2 \text{ kcal} \quad (6)$$

Proprietățile termodinamice pentru substanțele participante la reacție sînt date în tabela 11.

Produșii rezultați din reacțiile de oxidare a sulfului organic cu aer sau oxigen, au energia liberă de formare negativă și mai mică decît produșii inițiali și, ca urmare, reacțiile pot decurge termodinamic spre formarea produșilor de oxidare, CO_2, H_2O și S sau SO_2.

Tabela 11

PROPIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE REACTANȚILOR

Substanța	Starea	Căldura de formare $\Delta H°298$, kcal/mol	Entropia $\Delta S°208$, cal/gr.mol	Energia liberă de formare, $\Delta G°$ 298, kcal/mol
SO_2	gaz	−70,92	59,24	−71,79
S_{rombic}	cristal	0,0	7,62	0,0
$S_{2\,(vapori)}$ 300°C	gaz	29,86	54,41	17,5

Energia liberă de formare pentru reacția (5) la temperaturi ridicate este negativă și scade cu creșterea temperaturii, ceea ce înseamnă că reacția poate decurge liber.

Reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6) din acest capitol au loc cu micșorare de volum și degajare de căldură. Creșterea presiunii favorizează reacțiile de oxidare a sulfului organic, iar creșterea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga. Pentru reacția (5) constanta de echilibru:

$$K_5 = \frac{[H_2O]^4 \cdot [SO]^3}{[H_2S]^4 \cdot [SO_2]^2}$$ variază cu temperatura, conform tabelei 12.

Tabela 12

VARIAȚIA CONSTANTEI DE ECHILIBRU A REACȚIEI (5) CU TEMPERATURA

T, °K	ln K_s	ln K_s	ΔG_s
773	0,5	3,1626	− 1 765,4
1 073	2,6	399,0109	− 12 743,2
1 273	3,1	1 258,930	− 18 025,8

La temperaturi obișnuite vitezele de reacție pentru reacțiile (1) — (6) sînt mici.

Realizarea procesului la temperaturi ridicate și în prezență de catalizatori permite să se atingă viteza de reacție convenabilă.

Catalizatorul format din oxid de fier hidratat și carbonat de sodiu se folosește pentru îndepărtarea sulfului organic din gazele naturale de sinteză. Sulful organic se oxidează în compuși oxigenați ai sulfului, în principal în SO_3, reacționează cu carbonatul de sodiu și se reține pe catalizator. H_2S din gaz se reține de hidratul de fier sau se oxidează la SO_3. Oxigenul necesar se adaugă în gaz înaintea reactorului catalitic și are rolul determinant. La o concentrație a O_2 în gaze de 0,012%, viteza de reacție este foarte mică; la 0,177—0,205% O_2 viteza de reacție este optimă, iar la un conținut de 0,802—0,903% O_2

viteza procesului se micşorează mult. Compoziţia catalizatorului proaspăt este următoarea:

Fe_2O_3	34,4%
Na_2CO_3	23,8%
SO_3	3,5%
H_2O	8,0%
Alte substanţe	30%

Catalizatorul are dimensiunea cuprinsă între 5 şi 10 mm, porozitatea 50—60% şi 0,74—0,80 kg/l.

Dacă gazul conţine mult sulf organic sub formă de tiofen înainte de catalizatorul de fier cu sodă, se trece printr-un strat de cărbune activ.

Catalizatorul lucrează la temperaturi cuprinse între 160°C, cînd este proaspăt, şi 280 °C, cînd este uzat, şi viteze volumetrice între 200 şi 500 h-1.

Concluzii

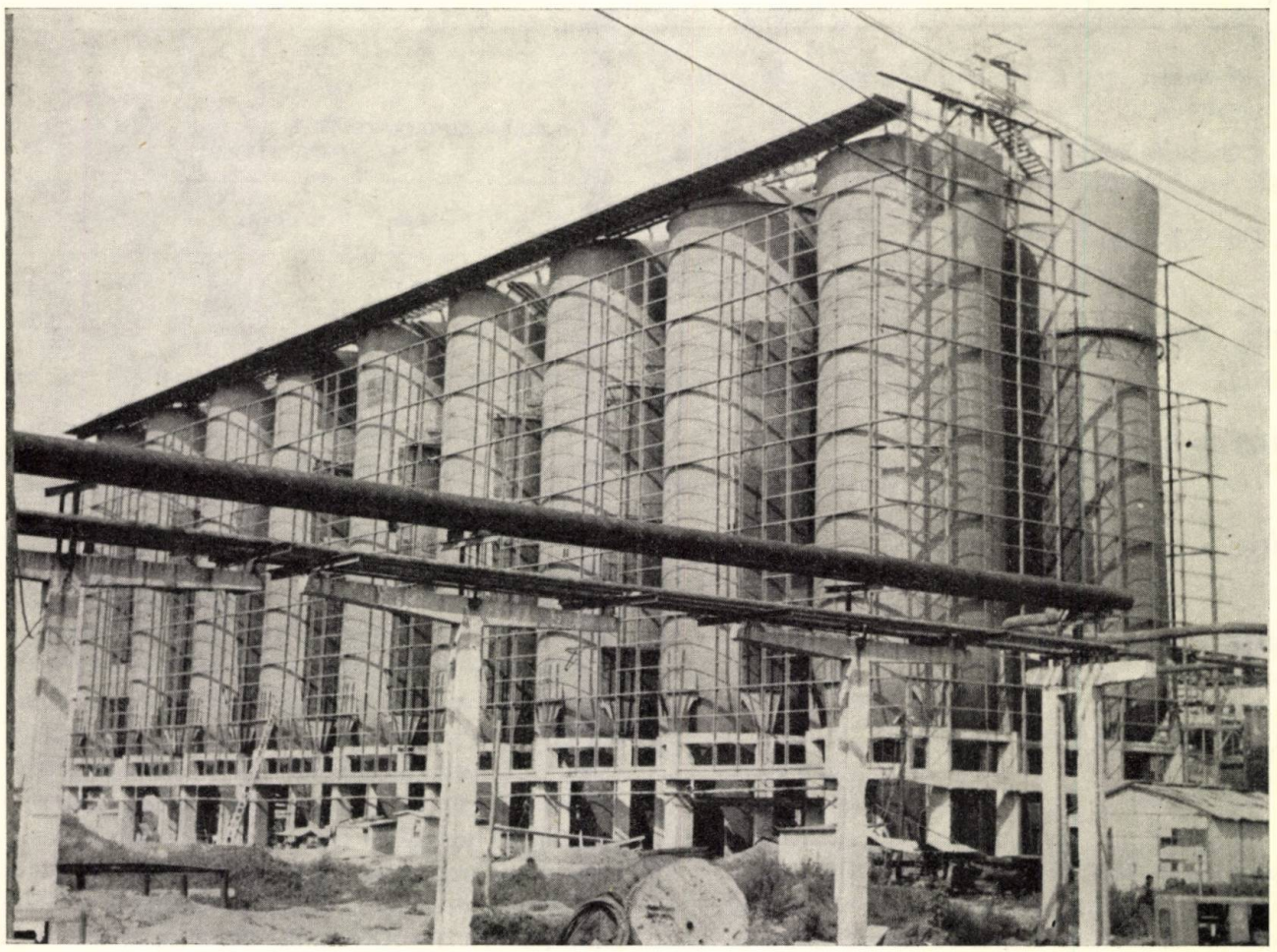
Gazul metan utilizat în instalaţiile de cracare cu vapori de apă trebuie purificat de sulf, pentru că folosesc catalizatori de nichel reactivi la temperaturi joase. În acest caz concentraţia în sulf nu trebuie să depăşească 1 mg S/Nm^3. Sulful din masa de contact nu este economic să se regenereze.

Pentru purificare se recomandă metode catalitice. În instalaţiile de cracare a metanului cu oxigen nu este necesară purificarea gazului de sulf.

Bibliografie

1. Key, A. şi Eastwood, A. H. The Gas Research (presently The Gas Council) London, 1946.
2. Wedgood, W. Inst. gas Engos, publ. nr. 525, London, 1958.
3. * * * Chemetron Corporation Girdler Catalysts Bull. G. C. 1956.
4. * * * Chemetron Corporation Girdler Catalysts, comunicare parţială, 1958.
5. Spichal, W. În: Gas Wasserfach 94, nr. 23, 1953, p. 679—684.
6. Sands, A. E., Weinwright, H. W. şi Schmidt, L. D. În: Ind. Eng. Chem., 40 (4), nr. 4, apr. 1948, p. 607.
7. Sands, A. E., Weinwright, H. W. şi Egelson, G. C. Organic Sulfur Remoral in Synthesis Gas Occurance. Determination and Removal. În: U.S. Bur. Mines. Report Invest. nr. 4 699, iul. 1950.
8. Zelbenskii, C. şi alţii. În: GHIAP 1956, p. 165.
9. Kohl, L. şi Riesenfeld, F. C. Gas Purification McGraw-Hillbook Company, Inc. New York, Toronto, London, 1960.

Combinatul de îngrăşăminte azotoase — Tîrgu Mureş



Uzina de alumină—Oradea, secţia de descompunere

I. Hodor

SCHIMBUL DE CĂLDURĂ ÎNTRE *n* FLUIDE

1. În tehnică, pentru calculul regimului de temperaturi care se stabilește într-un schimbător de căldură cu două fluide, care circulă în echi- sau contracurent, se pornește de la ipoteza simplificatoare că transportul de căldură dQ care are loc pe un element de lungime dz este proporțional cu diferența temperaturilor medii $t_2 - t_1$ ale celor două fluide la coordonata z considerată:

$$dQ = k\,(t_2 - t_1)\,dz \qquad (1)$$

Aici transportul este raportat la unitatea de timp, iar k este constanta de transport globală, raportată la unitatea de lungime a schimbătorului.

Cazul cel mai simplu este acela în care secțiunile tuburilor prin care curg fluidele sînt aceleași ca formă și dimensiuni pentru toată lungimea schimbătorului (k nu depinde de z), iar regimul se consideră staționar. Acest caz a fost rezolvat [1], [2] și pentru un schimbător cu trei fluide, în care schimbul se face succesiv (adică fluidul unu poate schimba cu doi și doi cu trei, dar nu și unu cu trei).

În lucrarea de față se generalizează problema schimbului de căldură pentru un număr n arbitrar de fluide. Configurația secțiunii fasciculului de tuburi prin care circulă fluidele se consideră arbitrară (fig. 1), dar, așa cum s-a arătat, aceeași în lungul fasciculului.

2. Sistemul de ecuații diferențiale care descrie fenomenul se stabilește pornind de la bilanțul de căldură făcut pe fiecare dintre elementele de tuburi, de lungime dz, obținute prin secționarea fasciculului cu două planuri transversale vecine.

În acest scop, tuburile au fost numerotate de la 1 la n. Raportăm fasciculul la o axă z situată în lungul lui. Folosind aceeași presupunere simplificatoare (1), căldura dQ_{ij} pe care o primește elementul de tub dz din tubul i de la tubul j se va scrie:

$$dQ_{ij} = k_{ij}\,(t_j - t_i)\,dz \qquad (2)$$

unde t_i și t_j sînt temperaturile medii ale fluidelor respective la coordonata z, iar k_{ij} constanta de transport dintre tuburile i și j, raportată la unitatea de lungime.

Însumînd expresia (2) în raport cu j, se obține cantitatea totală de căldură $dQ_i = \sum_{j=1}^{n} dQ_{ij}$ pe care o primește elementul considerat al tubului i de la toate celelalte tuburi:

$$dQ_i = \sum_{j=1}^{n} k_{ij}\,(t_j - t_i)\,dz \qquad (3)$$

Această relație este valabilă, indiferent de configurația fasciculului de tuburi, în sensul că, dacă două dintre ele nu sînt vecine, constanta de transport respectivă este nulă.

În regim staționar, transportul de căldură (3) trebuie să fie egal cu diferența dintre cantitatea de căldură care iese din elementul dz al tubului i și cea care intră:

$$dQ_i = C_i\left(t_i + \frac{dt_i}{dz}\,dz\right) - C_i t_i = C_1 \frac{dt_i}{dz} - dz \qquad (4)$$

unde cu C_i s-a notat produsul dintre debitul și căldura specifică a fluidului din tubul i și trebuie înțeles în sens algebric, avînd valoarea pozitivă, dacă fluidul curge în sensul axei z, și negativă, dacă curge în sens invers.

Din relațiile (3) și (4) și ținînd seamă că aceste relații se scriu pentru fiecare tub în parte, se obține:

$$C_i \frac{dt_i}{dz} = \sum_{j=1}^{n} k_{ij}\,(t_j - t_i) \qquad (5)$$

$$i = 1,\ 2,\ \cdots n$$

Acesta este un sistem de n ecuații liniare și omogene cu coeficienți constanți. Pentru rezolvarea lui se caută soluții de forma:

$$t_i = A_i e^{\lambda z} \qquad i = 1,\ 2,\ \cdots n \qquad (6)$$

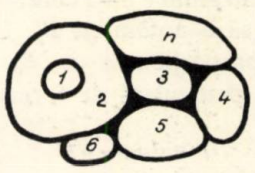


Fig. 1. Secțiune transversală printr-un fascicul de tuburi de o configurație arbitrară.

unde λ și A_i sînt niște constante care trebuie determinate în așa fel încît funcțiile (6) să satisfacă sistemul (5).

Înlocuind în acest scop relațiile (6) în (5) se obține:

$$C_i \lambda A_i e^{\lambda z} - \sum_{j=1}^{n} k_{ij} (A_j - A_i) e^{\lambda z} = 0 \qquad (7)$$

$$i = 1, \quad 2, \cdots n$$

de unde rezultă:

$$C_i \lambda A_i - \sum_{j=1}^{n} k_{ij} (A_j - A_i) = 0 \qquad (8)$$

$$i = 1, \quad 2, \cdots n$$

Aranjînd termenii după necunoscutele A_i, se obține:

$$k_{i1} A_1 + k_{i2} A_2 + \cdots + k_{ii-1} A_{i-1} + \qquad (9)$$

$$+\left(- \sum_{j=1}^{n} k_{ij} + C_i \lambda \right) A_i + k_{ii+1} A_{i+1} + \cdots + A_{in} k_{in} = 0$$

$$i = 1, \quad 2, \cdots n$$

Acesta este un sistem de n ecuații liniare și omogene în care necunoscutele sînt A_i. Pentru ca el să aibă soluții diferite de cea banală $A_i = 0$, este necesar să se aleagă un astfel de λ încît determinantul lui să fie zero:

$$\begin{vmatrix} - \sum_{j=1}^{n} k_{1j} - C_1 \lambda & k_{12} & k_{13} \cdots k_{1n} \\ k_{21} & - \sum_{j=1}^{n} k_{2j} - C_2 \lambda & k_{23} \cdots k_{2n} \\ k_{31} & k_{32} & - \sum_{j=1}^{n} k_{3j} C_3 \lambda \cdots k_{3n} \\ \cdots\cdots\cdots\

cu soluţiile:

$$\lambda_0 = 0, \quad \lambda_1 = \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2} k_{12}, \tag{16}$$

iar în cazul a trei fluide la:

$$A\lambda^3 + B\lambda^2 + C\lambda = 0, \tag{17}$$

cu soluţiile:

$$\lambda_0 = 0, \quad \lambda_1 = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad \lambda_2 = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \tag{18}$$

unde:

$$A = C_1 C_2 C_3;$$

$$B = C_1 C_2 (k_{31} + k_{32}) + C_1 C_2 (k_{12} + k_{23}) + C_2 C_3 (k_{12} + k_{13});$$

$$C = (C_1 + C_2 + C_3)(k_{12} k_{31} + k_{12} k_{23} + k_{13} k_{23}). \tag{19}$$

În cazul unui număr de fluide mai mare decît trei, rezolvarea analitică a ecuaţiei seculare este fie greoaie, fie imposibilă, fapt pentru care trebuie să se treacă la rezolvarea ei printr-o metodă numerică.

4. Cazul schimbului succesiv. Presupunem că fasciculul de tuburi are o astfel de configuraţie încît contactul dintre tuburi este succesiv ca în figura 2,*a* sau *b*. În acest caz, sistemul (5) are forma:

$$\begin{aligned} C_1 \frac{dt_1}{dz} &= k_{12}(t_2 - t_1) \\ C_2 \frac{dt_2}{dz} &= k_{12}(t_1 - t_2) + k_{23}(t_3 - t_2) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ C_n \frac{dt_n}{dz} &= k_{n-1,n}(t_{n-1} - t_n) \end{aligned} \tag{20}$$

iar sistemul (9):

$$\begin{aligned} (-k_{12} - C_1\lambda) A_1 + k_{12} A_2 &= 0 \\ k_{21} A_1 + (-k_{21} - k_{23} - C_2\lambda) A_2 + k_{23} A_3 &= 0 \\ k_{32} A_2 + (-k_{32} - k_{34} - C_3\lambda) A_3 + k_{34} A_4 &= 0 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ k_{n,n-1} A_{n-1} + (-k_{n,n-1} - C_n\lambda) A_n &= 0 \end{aligned} \tag{21}$$

Ecuaţia secular̆ primeşte şi ea o formă particulară:

$$\begin{vmatrix} -k_{12} - C_1\lambda & k_{12} & 0 & \cdots 0 \\ k_{21} & -k_{12} - k_{23} - C_2\lambda & k_{23} & \cdots 0 \\ 0 & k_{32} & -k_{32} - k_{34} - C_3\lambda & \cdots 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots -k_{n-1,n} - C_n\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{22}$$

Diferite de zero sînt numai elementele de pe diagonala principală şi de pe diagonalele alăturate.

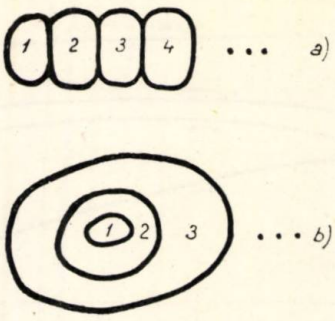


Fig. 2. Două tipuri de fascicule de tuburi cu contact succesiv. Secţiune transversală.

Sistemul (21) se rezolvă într-un mod foarte simplu: prin substituţii succesive, şi anume, după înlocuirea lui λ cu una dintre valorile lui, se lasă A_1 arbitrar, şi din prima ecuaţie se determină A_2; acesta se înlocuieşte în ecuaţia a doua şi se determină A_3 etc.

5. Cazul cînd una dintre temperaturi este menţinută constanta. Dacă fasciculul de tuburi nu este izolat bine de mediul înconjurător şi se notează cu t_0 temperatura mediului, cu k_{0i} – constanta de transport dintre mediul ambiant şi tubul i, sistemul (5) devine:

$$C_1 \frac{dt_i}{dz} = \sum_{j=0}^{n} k_{ij}(t_j - t_i); \qquad i = 1, 2, \ldots n \tag{23}$$

Acest sistem este neomogen. El se poate omogeniza făcînd transformarea:

$$t_i = t_0 + \bar{t}_i; \qquad i = 1, 2, \ldots n \tag{24}$$

După această transformare constanta t_0 dispare. Ecuaţia secular̆ a noului sistem nu mai are în general soluţia particular̆ $\lambda = 0$.

Problema are acelaşi aspect dacă fasciculul de tuburi este izolat faţă de mediu, dar unul dintre tuburi are un C_i atît de mare încît pe toată lungimea temperatura lui poate fi considerată constantă.

E x e m p l u. Într-un sistem de tuburi coaxiale lung de 5 m, izolat de mediul ambiant, circulă patru fluide (fig. 3). Fluidul *1* circulă în jos în tubul central, iar la capătul inferior se întoarce şi devine fluidul *2*. Fluidele următoare *3* şi *4* circulă în sus.

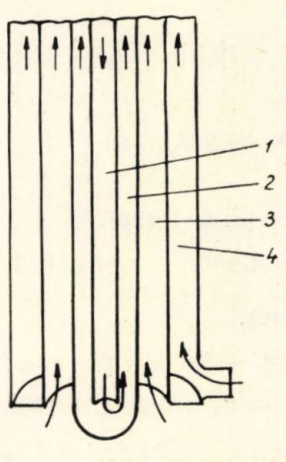


Fig. 3. Schimbător succesiv de căldură cu patru fluide.

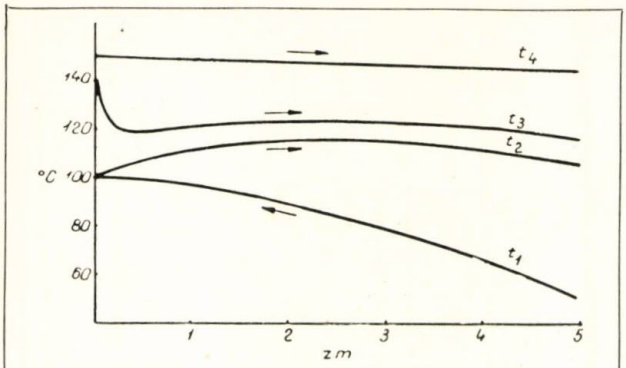


Fig. 4. Mersul temperaturilor în schimbătorul de căldură din exemplu.

Se pune problema de a se determina regimul de temperaturi cunoscînd constantele de transport:

$k_{12} = 3{,}36$ kcal/m.h.grad; $k_{23} = 10{,}8$ kcal/m.h.grad;

$k_{34} = 3{,}9$ kcal/m.h.grad

și produsele dintre debitele și căldurile specifice:

$C_1 = -10$ kcal/h.grad; $C_2 = 10$ kcal/h.grad;

$C_3 = 2$ kcal/h.grad; $C_4 = 80$ kcal/h.grad.

Aici C_1 s-a luat cu semn negativ, deoarece fluidul *1* circulă în sens contrar axei z, aleasă cu originea la capătul inferior al sistemului și îndreptată în sus.

Drept condiții la limită se dau temperaturile fluidelor la intrare:

$$\begin{aligned} &t_1 = 50°\text{C pentru } z = 5m \\ &t_3 = 140°\text{C}; \; t_4 = 150°\text{C pentru } z = 0, \end{aligned} \tag{25}$$

iar a patra condiție trebuie luată în mod obligatoriu:

$$t_1 = t_2 \quad \text{pentru} \quad z = 0 \tag{26}$$

În acest exemplu, schimbul de căldură este numai succesiv, iar sistemul de ecuații va fi de forma (20):

$$\begin{aligned} -10\frac{dt_1}{dz} &= 3{,}36(t_2 - t_1) \\ 10\frac{dt_2}{dz} &= 3{,}36(t_1 - t_2) + 10{,}8(t_3 - t_4) \\ 2\frac{dt_3}{dz} &= 10{,}8(t_2 - t_3) + 3{,}9(t_4 - t_3) \\ 80\frac{dt_4}{dz} &= 3{,}9(t_3 - t_4) \end{aligned} \tag{27}$$

Încercînd soluții de forma:

$$t_i = A_i e^{\lambda z} \qquad i = 1, 2, 3, 4 \tag{28}$$

se obține sistemul:

$$\begin{aligned} (-3{,}36 + 10\lambda)A_1 + 3{,}6A_2 &= 0 \\ 3{,}36A_1 + (-14{,}16 - 10\lambda)A_2 + 10{,}8A_3 &= 0 \\ 10{,}8A_2 + (-14{,}7 - 2\lambda)A_3 + 3{,}9A_4 &= 0 \\ 3{,}9A_3 + (-3{,}9 + 80\lambda)A_4 &= 0 \end{aligned} \tag{29}$$

cu ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} -3{,}36+10\lambda & 3{,}36 & 0 & 0 \\ 3{,}36 & -14{,}16-10\lambda & 10{,}8 & 0 \\ 0 & 10{,}8 & -14{,}7-2\lambda & 3{,}9 \\ 0 & 0 & 3{,}9 & -3{,}9-80\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{30}$$

Aceasta duce la:

$$\lambda^4 + 8{,}479\lambda^3 + 2{,}059\lambda^2 - 0{,}7253\lambda = 0. \tag{31}$$

Se vede că într-adevăr termenul liber este nul. Soluțiile acestei ecuații sînt:

$$\lambda_0 = 0, \; \lambda_1 = 0{,}1939; \; \lambda_2 = -0{,}4552; \; \lambda_3 = -8{,}218 \tag{32}$$

și, în afară de prima, care este evidentă, au fost găsite printr-o metodă numerică.

Pentru prima soluție, $\lambda = \lambda_0 = 0$, din (29) se obține imediat:

$$A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = B_0 \tag{33}$$

B_0 fiind o constantă arbitrară.

Introducînd în (28) $\lambda = 0$ și valorile constantelor din (33), se obține soluția particulară:

$$t_{10} = B_0, \quad t_{20} = B_0, \quad t_{30} = B_0, \quad t_{40} = B_0 \tag{34}$$

al doilea indice la t arată că s-a folosit rădăcina $\lambda = \lambda_0$.

Pentru a doua soluție, $\lambda = \lambda_1 = 0{,}1939$, sistemul (29) dă:

$$A_2 = 0{,}423\,A_1; \; A_3 = 0{,}319\,A_1; \; A_4 = 0{,}0642\,A_1 \tag{35}$$

Notînd A_1 cu B_1 și introducînd constantele (35), precum și valoarea lui λ_1 în (28), se obține o nouă soluție particulară:

$$\begin{aligned} &t_{11} = B_1 e^{0{,}1939z}; \; t_{21} = 0{,}4230\,B_1 e^{0{,}1939z}; \\ &t_{31} = 0{,}3194 B_1 e^{0{,}1939z}; \; t_{41} = 0{,}0642\,B_1 e^{0{,}1939z} \end{aligned} \tag{36}$$

Din nou al doilea indice la t arată care valoare a lui λ s-a folosit.

Procedînd absolut analog pentru $\lambda = \lambda_2$ se obține soluția particulară:

$$\begin{aligned} &t_{12} = B_2 e^{-0{,}4552z}; \; t_{22} = 2{,}355\,B_2 e^{-0{,}4552z} \\ &t_{32} = 1{,}784\,B_2 e^{-0{,}4552z}; \; t_{42} = 0{,}2139\,B_2 e^{-0{,}4552z} \end{aligned} \tag{37}$$

iar pentru:

$$\begin{aligned} &t_{13} = B_3 e^{-8{,}218z}; \; t_{23} = 25{,}47\,B_3 e^{-8{,}218z} \\ &t_{33} = -160{,}6\,B_3 e^{-8{,}218z}; \; t_{43} = 0{,}97\,B_3 e^{-8{,}218z} \end{aligned} \tag{38}$$

Soluția generală a sistemului (27) se obține prin adunarea celor patru soluții particulare (33), (36), (37) și (38):

$$\begin{aligned} t_1 &= B_0 + B_1 e^{0{,}1939z} + B_2 e^{-0{,}4552z} + B_3 e^{-8{,}218z} \\ t_2 &= B_0 + 0{,}4230\,B_1 e^{0{,}1939z} + \\ &+ 2{,}355\,B_2 e^{-0{,}4552z} + 25{,}47\,B_3 e^{-8{,}218z} \\ t_3 &= B_0 + 0{,}3194\,B_1 e^{0{,}1939z} + \\ &+ 1{,}784\,B_2 e^{-0{,}4552z} - 160{,}6\,B_3 e^{-8{,}218z} \\ t_4 &= B_0 + 0{,}0642\,B_1 e^{0{,}1939z} - \\ &- 0{,}2139\,B_2 e^{-0{,}4552z} + 0{,}97\,B_3 e^{-8{,}218z} \end{aligned} \tag{39}$$

Pentru determinarea constantelor B_0, B_1, B_2 și B_3, folosind condițiile (25) și (26), se obține sistemul:

$$\begin{gathered} B_0 + 2{,}637\, B_1 + 0{,}1027\, B_2 = 50 \\ 0{,}577\, B_1 - 1{,}355\, B_2 - 24{,}47\, B_3 = 0 \\ B_0 + 0{,}319\, B_1 + 1{,}784\, B_2 - 160{,}6\, B_3 = 140 \\ B_0 + 0{,}0642\, B_1 - 0{,}2139\, B_2 + 0{,}97\, B_3 = 150 \end{gathered} \tag{40}$$

care dă:

$$B_0 = 149{,}75;\ B_1 = -37{,}32;\ B_2 = -13{,}04;\ B_4 = -0{,}158 \tag{41}$$

În fine, soluția problemei este:

$$\begin{aligned} t_1 &= 149{,}75 - 37{,}32\, e^{0{,}1939z} - 13{,}04\, e^{-0{,}4552z} - \\ &\quad - 0{,}158\, e^{-8{,}218z} \\ t_2 &= 149{,}75 - 15{,}786\, e^{0{,}1939z} - 30{,}697\, e^{-0{,}4552z} - \\ &\quad - 4{,}029\, e^{-8{,}218z} \\ t_3 &= 149{,}75 - 11{,}920\, e^{0{,}1939z} - 23{,}254\, e^{-0{,}4552z} + \\ &\quad + 25{,}407\, e^{-8{,}218z} \\ t_4 &= 149{,}75 - 2{,}396\, e^{0{,}1939z} + 2{,}788\, e^{-0{,}4552z} - \\ &\quad - 0{,}153\, e^{-8{,}218z} \end{aligned} \tag{42}$$

Această soluție este reprezentată grafic în figura 4. Se observă că t_4 variază foarte puțin și asta din cauză că C_4 este relativ mare. Dimpotrivă, t_3 variază rapid la început și apoi se stabilește pe o curbă care împarte diferența $t_4 - t_2$ în părți proporționale. Această comportare se datorește faptului că C_3 este relativ mic (inerție termică mică).

Concluzii

În lucrarea de față se generalizează problema schimbului de căldură dintre n fluide. Rezultatele obținute aici permit să se dctermine regimul de temperaturi care se stabilește în cazul schimbului de căldură între n fluide care circulă în echi- și contracurent, dacă se cunosc constantele de transport dintre tuburi, k_{ij}, produsul dintre debit și căldura specifică a fiecărui fluid și n condiții la limită distincte.

Metoda este ilustrată prin rezolvarea unui caz numeric cu patru fluide.

Bibliografie

1. Morley, T. B. Exchange of heat between tree fluids. În: The Engineer, **155**, 1933, p. 134.
2. Hausen, H. Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom. Springer Verlag, München 1950.

Institutul de fizică atomică. Secția Cluj

Maria Munteanu

AGITATOARE

CRITERII PENTRU ALEGEREA AGITATOARELOR

Tipuri de agitatoare

O metodă de clasificare a agitatoarelor, destul de mult răspîndită, folosește drept criteriu de clasificare intensitatea agitării, și anume împarte agitarea în: slabă, medie și violentă.

În acești termeni de clasificare, intensitatea agitării este apreciată prin viteza periferică a agitatorului. Se dau chiar limite de viteze periferice pentru fiecare domeniu:

120 m/min — pentru agitare slabă;
200—240 m/min — pentru agitare medie;
300—360 m/min — pentru agitare violentă.

Aplicînd la operații unitare, se poate exemplifica ca agitare slabă agitarea necesară pentru omogenizare, ca agitare medie agitarea necesară absorbției de gaze și ca agitare violentă agitarea necesară emulsionării.

În timp, s-a ajuns la o clasificare mai științifică a agitatoarelor, și anume s-a luat ca bază de clasificare schemele curenților de circulație generați de diferitele tipuri de agitatoare [1]. Acești curenți urmează anumite traiectorii, funcție de forma agitatorului și de poziția lui în interiorul vasului în care se produce agitarea.

Experiențele făcute au dus la concluzia că, deși există o mare varietate de tipuri constructive de agitatoare, curgerea dezvoltată de acestea este de trei tipuri: tangențială, axială și radială.

Dintre acestea tipurile cele mai vechi de agitatoare sînt *agitatoarele la care predomină curgerea tangențială.*

Acestea produc în principal o mișcare tangențială a lichidului, față de elementul de agitare.

Din această categorie fac parte agitatoarele cu brațe și cele cu ancoră. Un astfel de agitator constă dintr-un arbore cu unul sau mai multe brațe orizon-

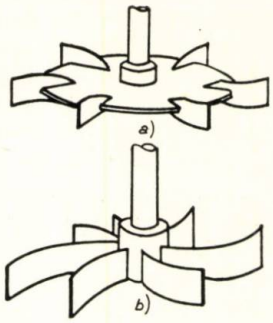


Fig. 1.

tale, montate radial pe butuc sau cu o înclinaţie de 45°. Alteori braţele sînt multiple sau o combinaţie de braţe orizontale şi verticale, unele în repaos şi altele în mişcare, sau cu sensuri diferite de mişcare.

Practica uzuală este ca diametrul agitatorului cu braţe să fie 0,9 din diametrul vasului, lăţimea paletei de 1/8—1/12 din diametrul agitatorului, iar viteza periferică între 75 şi 120 m/min.

Agitatorul ancoră poate fi considerat tot un agitator cu braţe, a cărui paletă urmează forma vasului, fie numai pe fundul vasului, fie şi cu o prelungire verticală. Agitatorul ancoră cu braţ pe fundul vasului este indicat în cazul viscozităţilor mari, pentru a împiedica materialul să staţioneze pe fund, iar cel cu braţ extins este indicat în cazul în care se pune şi problema unui transfer de căldură la manta.

În general, agitatoarele cu braţe sau ancoră se folosesc la agitarea materialelor vîscoase sau a pastelor, în alte cazuri au fost înlocuite cu agitatoare mai eficace.

Ca *agitator cu curgere axială*, elicea este agitatorul tipic. Elicea dă rezultate bune atunci cînd este montată axial într-un vas cu şicane longitudinale. Se produc în acest caz curenţi laterali şi axiali în toată masa lichidului, suprafaţa lichidului rămînînd orizontală. În cazul montării axiale, fără şicane, se produce un vîrtej central, care dezveleşte agitatorul, uneori chiar pînă la nivelul elicei. În acest caz lichidul urmează traiectorii circulare în plan orizontal, nu există curenţi verticali, agitarea este slabă.

O montare excentrică sau înclinată a elicei are acelaşi efect ca montarea cu şicane.

Şicanarea corectă a unui sistem care foloseşte agitator central se face prin sudarea pe peretele vasului a patru şicane verticale, cu o lăţime de 1/10—1/12 din diametrul vasului. În cazul mediilor vîscoase, şicanele se montează puţin depărtate de peretele vasului, radial sau, pentru a opune o rezistenţă mică, oblic pe sensul de rotaţie a agitatorului.

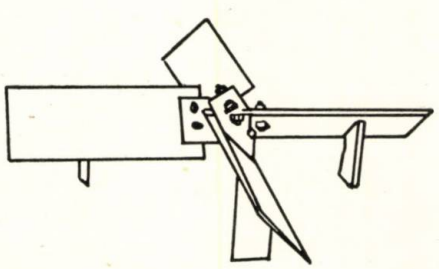


Fig. 2.

Dintre *agitatoarele la care predomină curgerea radială* fac parte agitatoarele turbină. Aceste tipuri, deşi introduse mai de curînd în tehnică, au găsit un domeniu larg de aplicare.

Agitatorul turbină generează curenţi de curgere radiali şi necesită acelaşi sistem de şicanare ca elicea. În cazul unui sistem neşicanat apar aceleaşi fenomene ca la elice, şi anume un con central, cu atît mai adînc cu cît turaţia agitatorului este mai mare.

După forma şi poziţia de montaj a paletei, agitatoarele turbină sînt de trei tipuri:

a) cu palete drepte, montate radial (fig. 1,a);

b) cu palete curbe, la care paletele sînt perpendiculare pe butuc, au însă o curbură faţă de direcţia de rotaţie a agitatorului (fig. 1,*b*).

c) cu palete în unghi, la care paletele sînt montate cu o înclinare faţă de axa agitatorului (fig. 2). Acestea dau într-o oarecare măsură şi o curgere axială.

După cum paletele sînt montate direct pe butuc sau pe un disc intermediar, turbinele sînt: deschise sau închise, noţiunea de deschis şi închis referindu-se la posibilitatea lichidului de a circula printre palete, în vecinătatea butucului. Ca exemple de turbine deschise sînt turbinele din figurile 1,*b* şi 2, turbină închisă fiind cea din figura 1,*a*.

Turbina închisă cu disc se caracterizează printr-o capacitate mare de a produce turbulenţă. Acest tip de agitator găseşte o aplicare importantă în procesele de absorbţie a gazelor în lichid. Condiţia care se pune în acest caz este să se alimenteze gazul sub discul agitatorului. În acest fel discul central nu lasă gazul să se ridice prin lichid în zona centrală, unde vitezele curenţilor de lichid sînt mici şi gazul poate ajunge repede la suprafaţă. Dimpotrivă, discul obligă gazul să se distribuie în toată masa lichidului prin curenţii generaţi de agitator şi măreşte timpul de contact.

Dezavantajul turbinei cu disc este limitarea folosirii ei de viscozitate. La viscozităţi de peste 20 000 cP turbina cu disc începe să stratifice; curenţii care intră în turbină (prin recirculare) din partea superioară şi cea inferioară, nu se mai amestecă decît în mică măsură. De exemplu, dacă în apă turbina cu disc dă curenţi de curgere care se întind pe o înălţime de patru diametre deasupra şi dedesubtul ei, într-un mediu cu o viscozitate de 50 000 cP curenţii de curgere nu se întind decît pînă la o distanţă de 1/2 din diametru deasupra şi dedesubtul turbinei. Rezultă o aplatisare a schemei curenţilor de curgere, din cauza frecărilor mari din lichid.

Acelaşi lucru este valabil şi pentru suspensii de solide, pentru noroaie.

Turbina deschisă, în schimb, poate fi folosită cu succes la agitarea lichidelor de orice viscozitate şi la noroaie cu o concentraţie de solid pînă la 80%. Nu dă rezultate bune la absorbţia gazelor, tocmai pentru că permite gazului să se ridice în lichid în zona centrală şi să scape curenţilor de curgere.

În cazul mediilor vîscoase, se recomandă a se folosi o turbină deschisă cu palete curbe, care dă un consum de putere mai mic decît turbina cu palete drepte. Se folosesc în general agitatoare cu palete cu un unghi de curbură de 60° cu un astfel de sens de rotaţie încît paleta să nu escaveze lichidul.

În ceea ce privește turbina cu palete înclinate, aceasta dă o curgere axială și radială. Acest tip de agitator nu este dintre cele mai eficace, nici pentru curgerea axială, nici pentru cea radială. Astfel de agitatoare se folosesc de obicei cu o înclinație a paletei de 45°; au dezavantajul sensibilității la variații de viscozitate.

În afară de tipurile cele mai reprezentative arătate, există o serie de tipuri constructive speciale, apărute ca o variantă a tipurilor de bază.

Astfel, în industria de aparatură emailată au apărut agitatorul tip «Pfaudler» și similar lui agitatorul tip «Glascote». Aceste agitatoare sînt de tipul turbinelor deschise, cu palete drepte sau curbe care au un sistem diferit de șicane. Aceasta a rezultat din faptul că, la vasele emailate, nu era posibilă realizarea unor șicane subțiri și înguste la perete, din cauza dificultăților de emailare.

S-a imaginat atunci o șicană în spațiul de lichid, de forma unei tije cu două palete, la agitatorul «Pfaudler» sau de forma unei palete verticale, la agitatorul «Glascote».

Acest tip de agitator a dat rezultate bune și a eliminat conul central de vîrtej. El a fost extins în multe aplicații și la vase neemailate, avînd avantajul că poate varia intensitatea agitării prin variația poziției șicanei, numită și spărgător de val. Este întîlnit în multe aparate de polimerizare [5].

Alegerea tipului de agitator specific pentru principalele operații unitare

Pe baza studiilor efectuate s-a încercat să se lege performanțele principalelor operații unitare de anumite condiții cerute agitării. N. H. Parker [1] a alcătuit un ghid pentru alegerea agitatoarelor în care se dă tipul de agitator potrivit pentru o anumită operație. Pentru folosirea acestui ghid (tabela 1) trebuie precizat în prealabil operația deservită de agitare. Ghidul împarte principalele operații unitare în operații primare și operații secundare, considerînd operația primară cea care interesează în principal și secundară cea asociată operației primare.

În baza experiențelor, se recomandă tipul de agitator potrivit pentru operațiile unitare mai des întîlnite și în care agitarea are un rol important, și anume: omogenizare, dispersie, reacții în soluție, dizolvare, suspendare de solide, absorbție de gaze, reacții în medii cu viscozități mari, transfer de căldură, cristalizare și precipitare.

Principalele concluzii la care s-a ajuns pentru fiecare caz în parte se pot rezuma în următoarele:

Pentru *omogenizare* s-a recomandat ca agitator tipic elicea, care poate da debite mari de circulație. Pentru capacități de vas de peste 4 m³, cînd consumul de putere devine important, se preferă turbina care poate da aceleași debite de circulație ca elicea, la consum de putere mai mic. Totuși de la capacități de peste 1 000 m³, din motive constructive, deși neeconomic se recurge la mai multe elice montate lateral în pereții recipientului.

În cazul *dispersiei*, pentru sisteme lichide nemiscibile, agitatorul cel mai potrivit este turbina, deoarece ea asigură o circulație bună și un grad mare de turbulență, dacă sistemul este bine șicanat. Performanțele controlate în acest caz sînt: finețea dispersiei și gradul de recirculare.

În afară de turbină au mai fost folosite și alte tipuri speciale de agitatoare, dintre care agitatorul cu discuri rotative (fig. 3) a găsit o aplicabilitate mai mare. Acest tip de agitator folosește ca elemente de agitare discuri plate ce se rotesc în compartimente cu înălțime mică. Avantajul acestui tip de agitator este că reclamă un consum de putere mai mic decît un agitator turbină, la același număr de elemente de agitare. Este folosit cu succes în coloane de extracție.

Pentru *reacțiile în soluție*, în sisteme miscibile, criteriul determinant pentru alegerea tipului de agitator este debitul de circulație al agitatorului.

Într-o astfel de operație se amestecă doi reactanți cu debite diferite și se impune ca disiparea fazei disperse în faza continuă să se facă practic instantaneu. Acest lucru se realizează printr-un anumit raport între debitul total de alimentare și debitul de circulație al agitatorului. În general se consideră că raportul 1 : 20 este satisfăcător.

Debitul de circulație necesar se poate realiza cu un agitator turbină, cu o viteză periferică recomandată de 200 m/min și cu un diametru dedus corespunzător (din nomograma de calcul al puterii).

Pentru *dizolvare* criteriile care determină alegerea tipului de agitator sînt: turbulența și debitul de circulație. Aceasta pentru că turbulența exclude existența regiunilor staționare care îngreuiază transferul de masă dintre material și dizolvant, iar circulația duce la nivelarea concentrațiilor din lichid.

Este interesant de remarcat că în aceste operații se folosesc agitatoare turbină, iar pentru capacități mari de vas—agitatoare cu brațe. Agitatorul cu brațe dă rezultate bune, deși nu produce turbulență mare.

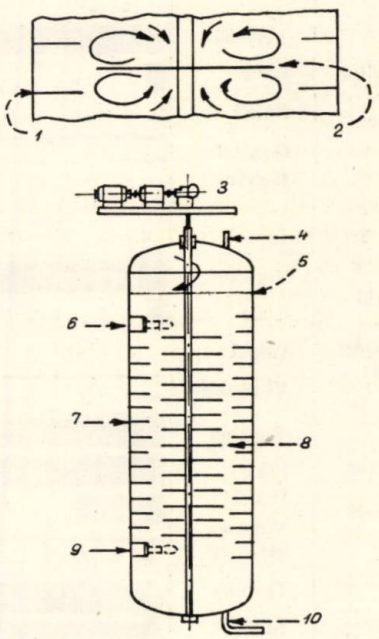


Fig. 3:
1 — inel staționar; *2* — disc rotativ; *3* — variator de viteză; *4* — ieșire lichid ușor; *5* — interfață; *6* — intrare lichid greu; *7* — inel staționar; *8* — disc rotativ; *9* — intrare lichid ușor; *10* — ieșire lichid greu.

Tabela 1

GHID PENTRU ALEGEREA AGITATOARELOR

	Operaţie	Dispozitiv de agitare	Domeniu	Criterii	Relaţii pentru alegerea turbinei		
					Raport diametru vas/diametru agitator	Raport înălţime vas/diametru vas	Numărul şi poziţia agitatoarelor
PRIMARĂ	Omogenizare	Turbină Elice Paletă Vol. vas	0 — 4000 m³	Volum de circulaţie	3:1 la 6:1	Nelimitat	Simplu sau multiplu
PRIMARĂ	Dispersie (sisteme nemiscibile)	Turbină Elice Paletă Debit	0 — 4 m³/min	Fineţea dispersiei Recirculare	3,0:1 la 3,5:1	1:1 1:2 la camere de agitare etajate	La mijlocul înălţimii de încărcare a lichidului sau mai jos
PRIMARĂ	Reacţii în soluţii (sisteme miscibile)	Turbină Elice Paletă Volum încărcat	0 — 80 m³	Intensitate Volum de circulaţie	2,5:1 la 3,5:1	1:1 la 3:1	Simplu sau multiplu
PRIMARĂ	Dizolvare	Turbină Elice Paletă Volum încărcat	0 — 40 m³	Turbulenţă Volum de circulaţie	1,6:1 la 3,2:1	1:2 la 2:1	La mijlocul înălţimii de încărcare a lichidului sau mai jos
PRIMARĂ	Suspendare de solid	Turbină Elice Paletă Solid %	0 — 100 %	Circulaţie Viteză	2,0:1 la 3,5:1	1:1 la 1:2	Depinde de mărimea particulei: un diametru de la fund sau pe fund
SECUNDARĂ	Absorbţie de gaze	Turbină Elice Paletă Debitul gazului	0 — 140 m³/min	Turbulenţă Circulaţie Viteze mari	2,5:1 la 4,0:1	4:1 la 1:1	Pentru multiplu: un diametru de agitator de la fund sau mai jos. Pentru absorbţie de la suprafaţă, imediat sub nivelul lichidului
SECUNDARĂ	Medii cu viscozităţi mari	Turbină Elice Paletă Viscozitate	0 — 1000000 cP	Volum de circulaţie Viteze mici	1,5:1 la 2,5:1	1:2 la 2:1	Simplu sau multiplu
SECUNDARĂ	Transfer de căldură	Turbină Elice Paletă Volum încărcat	0 — 80 m³	Volum de circulaţie Viteze mari de-a lungul suprafeţei de transfer	Este dat de operaţia primară	Depinde de operaţia primară	Simplu sau multiplu
SECUNDARĂ	Cristalizare sau precipitare	Turbină Elice Paletă Volum încărcat	0 — 80 m³	Circulaţie Viteze mici Turbulenţă	2,0:1 la 3,2:1	2:1 la 1:1	Simplu: la mijlocul înălţimii de încărcare a lichidului sau mai jos

În acest caz el se montează pe fundul vasului pentru a ține solidul în suspensie în timpul dizolvării.

Din cauza turbulenței mici, timpul de dizolvare în cazul unui agitator cu brațe este mai mare decît în cazul turbinei, în schimb consumul de putere este aproximativ de 1,5 ori mai mic la același debit de circulație.

Elicea este mai puțin folosită în dizolvare, ca neeconomică, consumul de putere fiind mult mai mare decît cel pentru turbină, la același debit de circulație.

La *suspendarea solidelor* criteriile pentru alegerea agitatorului sînt debitul de circulație și viteză mare pentru lichidul circulat. În afară de aceasta, la determinarea poziției agitatorului în vas trebuie ținut seama de caracteristicile suspensiei.

Astfel, pentru o suspendare de solid cu particulă mare și greutate specifică mare față de lichid, agitatorul se așază cît mai la fundul vasului. În acest caz curenții generați de agitator în plan orizontal antrenează solidul de pe fund. Dacă solidul are un procent mare de fin sau numai fin și dacă separarea solidului de lichid se face greu, agitatorul se poate așeza mai sus și mări astfel înălțimea vasului.

În general, agitatorul turbină montat adecvat este cel mai indicat pentru suspendarea solidelor.

În cazul procentelor mari de solid, cînd există o viscozitate aparentă mare, se recomandă agitatoare cu brațe, deși au viteze periferice mici și volum de circulație mic.

În cazul *absorbției de gaze* se recomandă ca agitator specific agitatorul turbină cu disc. După cum s-a mai arătat, turbina deschisă (cu palete direct pe butuc) nu este indicată în acest caz. De asemenea nici elicea, a cărei curgere axială permite gazului să ajungă repede la suprafață. Agitatorul cu brațe nu poate fi folosit, întrucît nu poate da debite mari de circulație și viteze periferice mari.

Ca agitatoare cu performanțe mari pentru absorbția de gaze au fost propuse agitatoarele turbină modificate pentru transferul gaz-lichid [1].

Pentru *medii cu viscozitate mare*, unde interesează volumul de circulație la viteze periferiale mici, se recomandă agitator turbină deschisă, cu palete curbe și cu diametre mari față de diametrul vasului.

Este de menționat că o șicanare corectă a sistemului trebuie să țină seama, în acest caz, de anumite recomandări [1]:

—în cazul viscozităților mici (pînă la 20 000 cP) se recomandă șicane de lățime normală, depărtate de perete pentru a elimina posibilitatea zonelor stagnate;

— în cazul viscozităților mari (20 000—50 000 cP) suprafața șicanelor trebuie redusă, fie prin reducerea lățimii, fie prin așezarea înclinată a șicanei; se preferă așezarea înclinată pentru a micșora rezistențele la curgere;

— la viscozități de peste 50 000 cP inerția sistemului este suficientă pentru a nu mai fi nevoie de șicane.

Pentru viscozități mari se menționează folosirea cu succes a agitatoarelor cu brațe, sistem planetar sau cu brațe în sigma, precum și a agitatoarelor speciale, cum este agitatorul spiral.

Elicea fiind un agitator de turbulență mare este puțin folosită și numai la viscozități relativ mici.

În cazul *transferului de căldură*, care este de regulă asociat cu alte operații, se cere din partea agitării asigurarea unui volum mare de circulație și o viteză mare a lichidului de-a lungul suprafeței de transfer caloric (spre a obține coeficienți maximi de transfer caloric).

Suprafața de transfer poate fi corpul vasului (cînd aparatul este prevăzut cu manta) sau o serpentină introdusă în vas. În cazul în care suprafața de transfer este o serpentină problema principală este așezarea șicanelor. O așezare incorectă a șicanelor duce la o agitare slabă din cauza formării conului și implicit o reducere a coeficientului de transfer caloric. Acest lucru se întîmplă cînd șicanele sînt montate normal și spirele serpentinei sînt prea strînse. În acest caz serpentina lucrează ca un perete interior, și șicanele nu-și mai exercită efectul.

Pentru a obține rezultate bune este necesar să se respecte unele recomandări, și anume:

— la o montare normală a șicanelor să existe un spațiu între spire egal cu două diametre de țeavă (considerînd diametrul exterior al țevii);

— în cazul unei serpentine mai strînse să se monteze șicanele în interiorul serpentinei;

— dacă operația primară la care este asociat transferul caloric necesită un agitator cu diametrul mare (egal sau mai mare decît jumătate din diametrul interior al serpentinei), șicanele trebuie montate în interiorul serpentinei, indiferent de spațiul dintre spire;

— la o creștere a viscozității materialului agitat trebuie să crească și distanța dintre spirele serpentinei, și anume se poate ajunge pînă la o distanță egală cu lățimea paletei agitatorului;

— în cazul în care se folosesc mai multe rînduri de serpentină, șicanele se montează în interiorul serpentinei; pentru asigurarea unei curgeri satisfăcătoare și în afara serpentinei, spațiul dintre serpentine trebuie să fie cel puțin egal cu două diametre exterioare de țeavă.

Ultimele operații prevăzute în ghidul de alegere a agitatoarelor sînt *cristalizarea și precipitarea*. Criteriile de alegere pentru agitator în aceste cazuri sînt circulație mare de lichid, viteză de circulație mică și turbulență mică. Acești ultimi factori influențează mărimea particulei formate.

În consecință tipurile cele mai potrivite de agitatoare la cristalizare și precipitare sînt agitatorul cu brațe și agitatorul turbină. În cazul turbinei se recomandă diametre mari de agitator și turații mici (viteză periferică sub 140 m/min, pentru a se obține capacitate de circulație mare). Folosirea elicei este eliminată din cauza turbulenței mari, caracteristice acestui tip de agitator.

Puterea necesară

Ecuația criterială generală a curgerii fluidelor în vase cu agitare este de forma [3]:

$$\frac{Pg}{\gamma N^3 D^5} = K\left(\frac{\gamma N D^2}{g\eta}\right)^m \left(\frac{N^2 D}{g}\right)^n \left(\frac{N^2 D^3 \gamma}{\sigma}\right)^p \qquad (1)$$

în care:

$\frac{Pg}{\gamma N^3 D^5}$ este numărul de putere;

$\frac{\gamma N D^2}{g\eta}$ — numărul lui Reynolds;

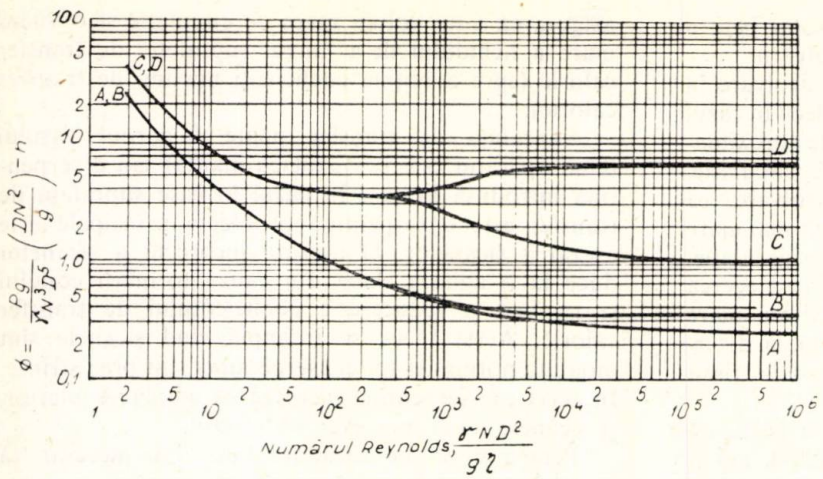


Fig. 4:
A — pentru elice în sistem neşicanat; *B* — pentru elice în sistem şicanat; *C* — pentru turbină în sistem neşicanat; *D* — pentru turbină în sistem şicanat.

$\frac{N^2D}{g}$ — numărul lui Froude;

$\frac{N^2D^3\gamma}{\sigma}$ — numărul lui Weber;

K — un factor dependent de geometria sistemului.

În cazul sistemelor miscibile, unde tensiunile superficiale pot fi neglijate, numărul lui Weber dispare şi ecuaţia ia forma:

$$\frac{Pg}{\gamma N^3 D^5} = K\left(\frac{\gamma N D^2}{g\eta}\right)^m \left(\frac{N^2 D}{g}\right)^n \qquad (2)$$

Sub această formă relaţia a fost verificată practic. J.H. Rushton şi alţii au publicat rezultatele unor cercetări vaste în domeniul agitării [3, 4]. Ei au folosit tipuri diferite de agitatoare, cu o varietate mare de dimensiuni de agitatoare şi de vase, de proprietăţi de fluide şi de condiţii de operare.

Rezultatele experienţelor au fost corelate, ajungîndu-se pentru sistemele miscibile la o expresie de aceeaşi formă cu cea arătată anterior. În această ecuaţie, au arătat ei, k, m, n depind de geometria sistemului şi de condiţiile de operare. Concluziile principale rezultate din aceste experienţe sînt:

Pentru valori ale numărului Reynolds mai mici de 300, rezultatele pot fi corelate fără considerarea numărului Froude, adică exponentul n al numărului Froude este zero; numărul Re singur este suficient pentru a determina similitudinea dinamică în acest domeniu.

Reprezentînd grafic corelaţia dintre numărul de putere şi numărul lui Reynolds, sub forma:

$$\Phi = \frac{N_{\text{putere}}}{(N\,\text{Froude})^n} = K(N\,\text{Reynolds})^m \qquad (3)$$

s-a arătat că în domeniul $Re < 300$, pentru acelaşi tip de agitator toate datele se înscriu pe aceeaşi linie, chiar la geometrii şi condiţii de operare diferite (fig. 4).

Pentru numere Re mai mici de 10 panta curbei este — 1, zona respectivă fiind zona de «curgere vîscoasă», în care nu se formează vîrtej nici în sisteme fără şicane. Pentru acest domeniu substituind în ecuaţia de curgere valoarea — 1 pentru m şi 0 pentru n se obţine:

$$\frac{Pg}{\gamma N^3 D^5} = K\frac{g\eta}{\gamma N D^2}$$

sau:

$$P = K\eta N^2 D^3 \qquad (4)$$

Aceasta este expresia puterii pentru sisteme vîscoase, la care $Re < 10$. Valoarea K este caracteristică pentru geometria sistemului şi este dată în literatura de specialitate [2] pentru diferite cazuri (tabela 2).

Pentru numere $Re > 300$ variaţia puterii funcţie de numărul Re este diferită pentru sistemele neşicanate faţă de cele şicanate.

În sistemele neşicanate, în care se poate forma un vîrtej adînc, s-a găsit că la numere Re mai mari de 300 numărul puterii descreşte o dată cu creşterea vitezei. Corelarea datelor se face în acest caz ţinînd seamă de numărul Froude, ceea ce arată că gravitatea are în cazul acesta un rol important. Cum operarea în aceste condiţii nu este interesantă, nu ne ocupăm de valoarea exponentului n din ecuaţia generală şi nici de forma expresiei puterii în acest caz.

Pentru sisteme în care se previne formarea vîrtejului prin prezenţa spărgătoarelor de valuri sau prin aşezarea agitatorului excentric, corelarea rezultatelor se obţine conform ecuaţiei (4), fără includerea numărului Froude, la orice valori ale numărului Re.

Tabela 2

VALOAREA LUI *K*

	În domeniul vîscos (ecuaţia 4)	În domeniul turbulent (ecuaţia 5)
Elice cu trei palete (pasul = diametrul)	41	0,32
Elice cu trei palete (pasul = 2 diametre)	43,5	1,00
Turbină închisă cu palete drepte (4 palete)	71,0	6,30
Turbină închisă cu palete drepte (6 palete)	71,0	6,30
Turbină cu palete curbe, palete la la 45° (6 palete)	70,0	1,65
Turbină în carcasă, cu inel staţionar	172,5	1,12
Palete drepte (2 palete) diam. agit./lăţ. agit. = 4	43,0	2,25
Palete drepte (2 palete) diam. agit./lăţ. agit. = 6	36,5	1,60
Palete drepte (2 palete) diam. agit./lăţ. agit. = 8	33,0	1,15
Palete drepte (4 palete) diam. agit./lăţ. agit. = 6	49,0	2,75
Palete drepte (6 palete) diam. agit./lăţ. agit. = 6	71,0	3,82

Domeniul în care Re este cuprins între 10 și 10^4 este un domeniu de tranziție în care valoarea exponentului m variază continuu de la -1 la 0 și valoarea lui K nu este de asemenea constantă.

La numere Re ridicate (peste 10^4), cînd înclinarea curbelor este zero și valoarea lui m zero, expresia puterii pentru sisteme șicanate devine:

$$\frac{Pg}{\gamma N^3 D^5} = K$$

$$P = \frac{K}{g}\gamma N^3 D^5. \qquad (5)$$

Valoarea lui K, dependentă de geometria sistemului, dată în literatura de specialitate, este de fapt egală cu ϕ la N_{Re} 100 000.

În general curba ϕ funcție de N_{Re} se poate construi cunoscînd trei valori: ϕ pentru N_{Re} 5, ϕ pentru N_{Re} 200 și ϕ pentru N_{Re} 100 000.

Față de curbele $\phi = K\,(N_{Re})^m$ determinate experimental, care au toate o alură comună, se poate generaliza:

1. La valori ale numărului Re sub 10, panta curbei este -1.

2. La creșterea numărului Re de la 10 la 10^4 se observă o regiune de tranziție lungă, în care curba se aplatisează.

3. La numere Re mai mari de 10^4 curbele sînt plate pentru sisteme cu șicane și descresc pentru cele fără șicane.

Prin comparația acestor curbe cu curba coeficientului de frecare pentru curgerea prin conducte, cu a cărei alură se aseamănă, s-a împărțit cîmpul numărului Re în trei domenii:

— domeniul laminar sau vîscos, la numere Re mici (< 10);

— domeniul de tranziție, la numere Re între 10 și 10^4;

— domeniul turbulent, la numere Re $> 10^4$.

Expresiile de putere pentru domeniul laminar și turbulent sînt:

pentru domeniul laminar: $P = K\eta N^2 D^3$;

pentru domeniul turbulent, în sistem șicanat:

$$P = \frac{K}{g}\gamma N^3 D^5,$$

în care:

P este puterea, kgf.m/s;

g — accelerația gravitației = 9,81 m/s²;

η — viscozitatea dinamică, kgf.s/cm²;

N — turația agitatorului, rot/s;

D — diametrul agitatorului, m;

γ — greutatea specifică, kgf/m³.

Pe baza acestor relații și a datelor experimentale s-au construit nomograme pentru găsirea puterii necesare unui agitator cu o anumită geometrie care lucrează în mediu omogen [1]. Astfel se dă nomograma pentru determinarea puterii necesare pentru elice (fig. 5) și nomograma * pentru determinarea puterii necesare turbinei deschise cu palete înclinate și drepte (fig. 6). De asemenea, există o nomogramă pentru determinarea puterii necesare pentru agitatoare tip Pfaudler [2].

Este de remarcat că puterea necesară determinată se referă numai la puterea absorbită pentru agitare. Pentru evaluarea puterii totale necesare trebuie să se ia în considerare randamentul pentru transmisia mecanică și pierderea de energie prin cutia de etanșare.

În ceea ce privește puterea absorbită de un agitator care lucrează în sisteme nemiscibile (gaz-lichid,

Tabela 3

FACTORII DE CORECȚIE PENTRU NOMOGRAMA DE CALCUL AL PUTERII LA AGITATOARE TURBINĂ *

Viscozitate, cP	Factor de corecție
apă	1
0—500	1,15
500—1 000	1,20
1 000—5 000	1,35
5 000—10 000	1,5
10 000—20 000	1,75

* Numai pentru fluide newtoniene.

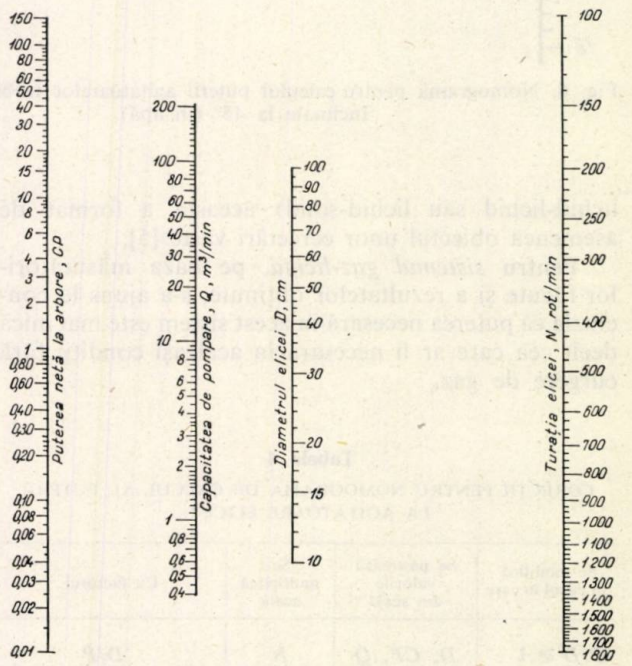


Fig. 5. Nomogramă pentru calculul puterii agitatoarelor-elice în condițiile:

număr de palete 3; suprafață efectivă 0,36 D^2; pasul $P/D = 1$; raport d butuc/D elice = 0,2; apă fără suspensie; temperatură 20°C; greutate specifică 0,998; viscozitate cP = 1. Pentru alte condiții se folosește tabela 4.

* Pentru a aproxima necesarul de putere pentru un agitator turbină, cu palete drepte cu același diametru și aceeași lățime a paletei, se multiplică puterea dedusă din nomogramă cu factorul 1,55. Pentru turbine cu alte lățimi de palete, se poate considera că puterea variază liniar cu lățimea paletei.

Pentru alte lichide în afară de apă se multiplică puterea găsită în nomogramă cu factorul de corecție corespunzător (tabela 3).

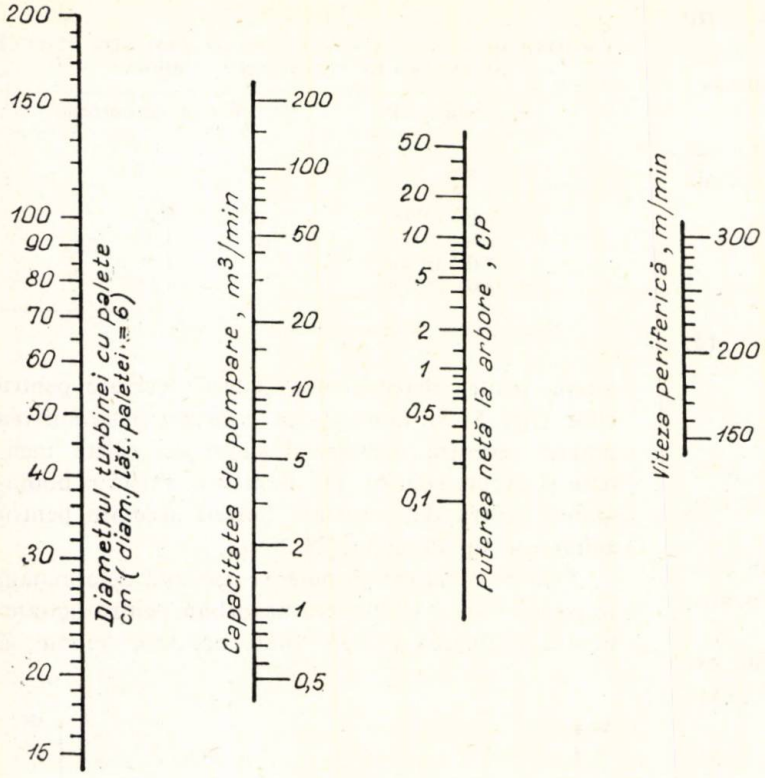


Fig. 6. Nomogramă pentru calculul puterii agitatoarelor turbină cu palete înclinate la 45° (în apă).

lichid-lichid sau lichid-solid) aceasta a format de asemenea obiectul unor cercetări vaste [5].

Pentru *sistemul gaz-lichid*, pe baza măsurătorilor făcute și a rezultatelor obținute, s-a ajuns la concluzia că puterea necesară în acest sistem este mai mică decît cea care ar fi necesară în aceleași condiții fără curgere de gaz.

Tabela 4

CORECȚII PENTRU NOMOGRAMA DE CALCUL AL PUTERII LA AGITATOARE ELICE*

Se modifică în cazul în care	Se păstrează valorile din scală	Se multiplică scala	Cu factorul
$P/D \gtrsim 1$	D, CP, Q	N	D/P
	D și N	CP	$(P/D)^3$
		Q	P/D
$d/D > 0{,}20$	D, CP, Q	N	$0{,}4579 \sqrt[3]{\frac{1}{1-(d/D)^2}}$
	D și N	CP și Q	$1{,}0416\,[1-(d/D)^2]$
Greutatea specifică $\gtrsim 0{,}998$	D,N și Q	CP	Greutatea specifică
$cP > 1$	D și N	CP	$1 + \frac{cP}{1\,000}$
$t \gtrsim 20°C$	Se transformă greutatea specifică sau viscozitatea		

* Pentru condiții diferite față de cele indicate în figura 5.

Această reducere a puterii depinde de viteza și debitul de gaz și nu poate fi determinată cantitativ în toate cazurile. În mod uzual se prevede consumul de putere pe baza relațiilor valabile fără existența gazului, acceptîndu-se o anumită supradimensionare.

În cazul *sistemelor lichid-lichid* s-a găsit că puterea necesară pentru agitarea unui sistem dat cu două faze variază în același mod ca pentru sistemele omogene. Se poate întrebuința deci relația numărului de putere pentru lichide omogene, cu condiția să se considere o greutate specifică și o viscozitate medie a celor două faze.

Rezultate bune s-au obținut calculîndu-se greutatea specifică medie și viscozitatea medie a amestecului cu următoarele formule:

$$\gamma_a = \gamma_c \Phi_c + \gamma_d \Phi_d;$$

$$\eta_a = \frac{\eta}{\Phi_c}\left[1 + \frac{1{,}5\Phi_d \eta_d}{\eta_c + \eta_c}\right]$$

în care:

γ este greutatea specifică;
η — viscozitatea;
Φ_c și Φ_d — fracțiile volumetrice ale fiecărei faze.

Indicii c și d se referă la fazele continuă și dispersată.

În cazul *sistemelor solid-lichid* rezultatele obținute arată că este posibilă utilizarea acelorași date pentru putere ca pentru sistemele omogene, cu aceleași corecții pentru greutatea specifică și viscozitate ca în cazul sistemelor lichid-lichid.

În concluzie, determinarea agitatorului și a condițiilor de lucru potrivit unei anumite operații unitare în cazul în care nu există posibilitatea unei modelări, la scară, trebuie să urmeze următoarele etape:

— Alegerea tipului de agitator corespunzător operației unitare deservite, folosind indicațiile ghidului de alegere.

— Fixarea dimensiunilor principale (diametrul, numărul și lățimea paletelor) și poziția de funcționare a agitatorului ținînd seama de recomandările generale și de indicațiile ghidului de alegere.

— Determinarea turației agitatorului astfel încît să se asigure o viteză periferică recomandată, respectiv un regim de curgere dorit.

— Determinarea puterii necesare pentru acționare adecvat tipului de agitator, dimensiunilor sale și regimului de lucru ales.

Bibliografie

1. Parker, N. H. În: Chem. Eng., **12**, 1964, p. 165.
2. Craiu, C. În: Rev. Chim., **12**, 1961, p. 609.
3. Rushton, J. H., Costich, E. W. și Everett, H. J. În: Chem. Eng. Prog., **46**, 1950, p. 395.
4. Rushton, J. H. și Oldshue, J. Y. În: Chem. Eng. Prog., **49**, 1953, p. 162.
5. Hyman, D. Mixing and Agitation, Advances in Chemical Engineering **13**, edited by Th. Drew, J. W. Hoopes, Th. Vermeulen, Academic Press. New York and London, 1962.

Al. Gh. Ionescu

ASPECTE PRACTICE ALE METODEI DE ANALIZĂ PRIN CONDUCTIVITATE TERMICĂ

Principiul analizei gazelor prin conductivitate termică (C.T.) se bazează pe variaţia conductivităţii termice care apare în urma schimbării de compoziţie a amestecurilor.

Dacă amestecul de analizat trece cu un debit constant peste o rezistenţă electrică filiformă încălzită, atunci variaţia de compoziţie este tradusă într-o variaţie echivalentă a cantităţii de căldură eliberată de filament (fig. 1). În consecinţă rezultă o variaţie a temperaturii filamentului, respectiv a valorii rezistenţei electrice a acestuia ; variaţia devine sesizabilă prin dezechilibrarea unei punţi electrice, în care se găseşte montat filamentul.

Analiza prin C.T. este utilizată de aproximativ cinci decenii în practica de laborator sau uzinală. Cu toată concurenţa metodelor recente de analiză, metoda se mai menţine încă, datorită cîtorva avantaje de prim ordin: schemă de funcţionare simplă şi robustă, precizie foarte bună, analiza se poate efectua în flux continuu, rezultatul analizat poate fi înregistrat, sistemul poate fi adaptat unei reglări automate (temperatură, debit, presiune etc.), în funcţie de rezultatul analizei, şi întreţinere simplă.

În cele ce urmează se vor expune cîteva consideraţii de ordin practic care au fost utilizate în construcţia şi punerea în funcţiune a unui aparat de analiză continuă pe principiul C. T. Aceste date pot fi utile atît celor ce doresc să realizeze un aparat asemănător cît şi celor ce se ocupă cu întreţinerea şi repararea aparatelor comerciale de C.T. şi a aparatelor de cromatografie de gaze cu sistem de detecţie catarometric. În încheiere se vor indica aplicaţiile metodei prin C.T. pînă în prezent şi posibilităţile de extindere la care se pretează.

★

Elementul de bază al unui aparat de analiză prin C.T. este celula, reprezentată printr-un canal circular executat într-un bloc metalic, în interiorul căruia se găseşte perfect întins şi centrat un conductor filiform foarte subţire. Circulaţia gazului se poate face direct pe filament (fig. 1) sau, într-un alt tip, prin difuziune (fig. 2). În practică celula cu circulaţia directă este cea mai frecventă şi va fi analizată în continuare.

În momentul în care prin filament trece un curent electric, acesta pune în libertate în unitatea de timp o cantitate de căldură q (cal/s). Transportul acestei cantităţi de căldură de către gaz se face prin două mecanisme. Prin *conducţie* se preia căldura ce este transmisă mai departe peretelui celulei, iar prin *convecţie* se preia o canitate de căldură cu care gazul părăseşte celula.

Cantitatea de căldură pierdută de filament în condiţii de echilibru se exprimă prin relaţia:

$$q = \frac{2\pi K \Delta T}{\ln (r_c/r_f)} L + mC_p \Delta T' + P \qquad (1)$$

în care:

K este coeficientul de conductivitate termică a gazului, cal/cm.°C.s;
$\Delta T = T_f - T_p$ — diferenţa dintre temperaturile filamentului şi peretelui celulei, °C;
r_c — raza celulei ;
r_f — raza filamentului;
L — lungimea filamentului, cm;
m — debitul molar al gazului, mol/s;
C_p — capacitatea calorică a gazului, cal/mol;
$\Delta T' = T_e - T_i$ — diferenţa dintre temperaturile de ieşire şi de intrare a gazului;
P — pierderi de căldură în afara gazului (prin capetele celulei).

Pierderile P sînt mici şi constante.

În momentul în care în gazul de analizat apare o schimbare a compoziţiei, atunci va apărea şi o variaţie a cantităţii de căldură (Δq), după relaţia:

$$\Delta q = \underbrace{\frac{2\pi \Delta K \Delta T}{\ln (r_c/r_f)} L}_{a)} + \underbrace{m \Delta T' \Delta C_p}_{b)} \qquad (2)$$

În ecuaţia (2) termenul a reprezintă cantitatea de căldură pierdută de filament prin conducţie, iar b — cantitatea pierdută prin convecţie.

Variaţia cantităţii de căldură pentru schimbarea cu o unitate a concentraţiei unui component din amestecul de analizat reprezintă sensibilitatea celulei.

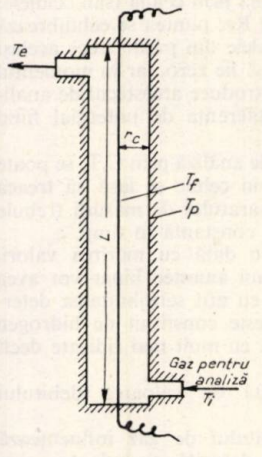


Fig. 1. Celulă de conductivitate cu trecerea directă a gazului.

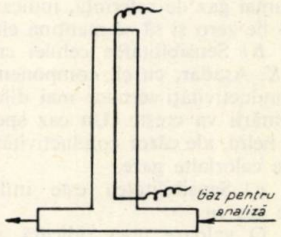


Fig. 2. Celulă conductometrică cu difuziune.

Realizarea unei celule conductometrice corespunzătoare trebuie să ţină seamă, pe de o parte, de obţinerea unei sensibilităţi ridicate, iar pe de altă parte de stabilitatea determinării în condiţii de echilibru. Avînd în vedere interdependenţa care există între parametrii determinanţi ai celor doi factori, obţinerea unei sensibilităţi excesive este limitată de exigenţele stabilităţii. În acest sens pot fi luate în consideraţie următoarele aprecieri de ordin practic.

a) Din cele relatate se remarcă că pentru obţinerea unei sensibilităţi ridicate şi a unei stabilităţi bune este necesară menţinerea perfect constantă a trei parametri de funcţionare: temperatura celulei T_p, debitul de gaz m şi tensiunea de alimentare a filamentului. În practică numărul acestor parametri este mai mare, depinzînd de specificul analizei (de exemplu variaţia

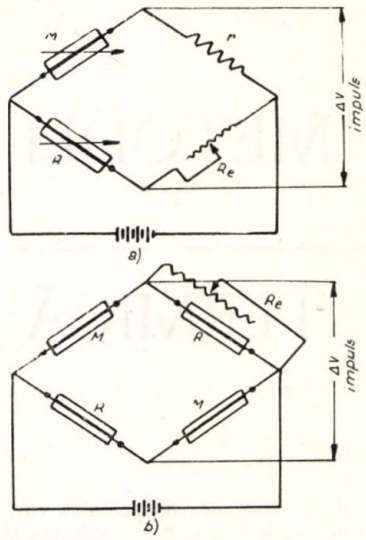


Fig. 3. Sisteme diferenţiale de celule C.T.:

A — sistem cu o celulă de măsură şi una de referinţă; *B* — sistem cu două celule de măsură şi două de referinţă; *M* — celulă de măsură; *R* — celulă de referinţă: *Re* — reostat; *r* — rezistenţă fixă.

temperaturii gazului de analizat, vibraţiile, îmbătrînirea filamentului etc.). În numeroase cazuri este greu de decelat natura unui asemenea parametru, a cărui intervenţie provoacă o funcţionare necorespunzătoare. Aceste inconveniente, care nu pot fi eliminate total prin soluţii tehnice separate, pot fi remediate într-o mare măsură prin adoptarea unui sistem diferenţial, bazat pe folosirea simultană a două celule: una de măsură *M* şi una de referinţă *R*, sau a două celule de măsură şi două de referinţă, legate în punte (fig. 3). Acest sistem este în prezent aplicat la toate aparatele de analiză prin C.T. Prin celula (sau celulele) de referinţă se lasă să circule un gaz de referinţă care, de obicei, este componentul principal al amestecului care trebuie analizat. Amestecul de analizat circulă prin celulă (sau celulele) de măsură. Cu ajutorul unui reostat Re, puntea se echilibrează în aşa fel încît, dacă prin toate celulele din punte trece acelaşi gaz, diferenţa de potenţial în punte să fie zero, iar în momentul în care prin celulele de măsură se introduce amestecul de analizat, puntea să se dezechilibreze, diferenţa de potenţial fiind corespunzătoare compoziţiei.

Buna funcţionare a unui aparat de analiză prin C.T. se poate verifica prin linia de zero: dacă prin celule se lasă să treacă numai gaz de referinţă, indicaţia aparatului de măsură trebuie să fie zero şi să se menţină cît mai constantă în timp.

b) Sensibilitatea celulei creşte o dată cu mărirea valorii ΔK. Aşadar, cu cît componenţii unui amestec binar vor avea conductivităţi termice mai diferite, cu atît sensibilitatea determinării va creşte. Un caz special este constituit de hidrogen şi heliu, ale căror conductivităţi sînt cu mult mai ridicate decît ale celorlalte gaze.

c) Sensibilitatea este influenţată de valoarea debitului de gaz *m*.

O valoare prea ridicată a debitului de gaz influenţează defavorabil stabilitatea sistemului datorită turbulenţei care poate apărea în curgerea prin celulă a gazului; de aceea se preferă, în general, limitarea debitului de gaz prin celulă de la 5 la 50 cm³/min, iar diametrul celulei de la 3 la 10 mm. În aceste condiţii, valoarea termenului *b* din ecuaţia (2) devine neglijabilă.

d) Sensibilitatea creşte o dată cu mărirea lungimii filamentului *L*. Totuşi această mărire este limitată pentru ca filamentul să poată fi montat perfect centrat şi întins (diametru 0,02—0,05 mm), condiţie impusă de stabilitatea în funcţiune. Lungimea optimă a filamentului este astfel fixată la 10—12 cm.

e) Sensibilitatea este favorizată de mărirea diferenţei de temperatură ΔT. Deoarece celula este metalică, deci are conductivitate termică foarte ridicată şi este plasată într-un mediu de temperatură constantă, se poate considera că T_p este practic constant în condiţii de lucru date. În schimb se poate opera asupra lui T_f, prin mărirea intensităţii curentului din filament. Şi acest parametru este limitat de eventualele reacţii chimice cu efect termic ce pot avea loc pe filament la temperaturi ridicate şi de stabilitatea elementelor din circuitul montajului electric. Astfel, domeniul de intensităţi de curent este cuprins între 50 şi 300 mA, pentru filamente de 30—40 ohmi.

f) Pentru o variaţie a temperaturii filamentului, sensibilitatea depinde de natura conductorului din care este confecţionat filamentul, ţinînd seamă că:

$$\Delta R = \alpha \, \Delta t_f \, R_0$$

în care:

ΔR este variaţia rezistenţei la o diferenţă de temperatură Δt_f a filamentului, a cărui rezistenţă la 0°C este R_0;

α — coeficientul de temperatură al conductorului, care depinde de natura acestuia.

În tabela 1 sînt daţi o serie de coeficienţi de temperatură ai metalelor uzuale. Alegerea materialului de execuţie a filamentului trebuie să ţină seamă în egală măsură de sensibilitatea şi de rezistenţa chimică a acestuia.

Prin utilizarea termistoarelor, în loc de filamente se realizează o mărire de aproximativ 10 ori a sensibilităţii, la temperaturi cuprinse între 0 şi 100°C. Această calitate face posibilă întrebuinţarea termistoarelor cu rezultate bune, în teci protectoare de sticlă cu peretele foarte subţire, putînd astfel să fie izolaţi de mediul de analiză.

g) Pentru măsurarea dezechilibrului punţii este necesar un milivoltmetru. Utilizarea potenţiometrelor electronice înregistratoare este cea mai indicată, avînd în vedere sensibilitatea ridicată, compensarea prin sistemul de filtraj al aparatului, unele instabilităţi ale semnalului şi posibilitatea înregistrării. Exigenţele analizelor pot fi satisfăcute deplin la o sensibilitate a potenţiometrului de 0,05 mV. Dintre aparatele mai răspîndite în ţara noastră, în prezent semnalăm potenţiometrele compensografe EPP-09 (fabricaţie U.R.S.S.), utilizate la măsurarea temperaturii prin temocupluri în domeniul — 50 pînă la + 100°C; un instrument de sensibilitate mai ridicată — 0,0025 mV — este milivoltmetrul electronic Graphispot (fabricaţie Sephram — Franţa), utilizat în laboratoare.

Tabela 1

COEFICIENŢII DE TEMPERATURĂ AI CÎTORVA CONDUCTOARE UZUALE (α 1/°C · 10³)

Ag	3,61
W	4,54
Ni	4,91
Pt	3,69

Descrierea aparatului

Aparatul realizat în cadrul ICECHIM reuneşte într-o cutie portabilă de 500 × 400 × 150 mm următoarele părţi componente: blocul celulelor, instalaţia electrică şi sistemul de presostatare, uscare şi filtrare a gazelor*.

a) Blocul celulelor. S-a utilizat un sistem format dintr-o celulă de măsură cuplată cu o celulă de referinţă. Această pereche de celule este realizată sub forma unui bloc masiv din cupru, în care se găsesc executate canalele de circulaţie a gazelor, cu diametrul de 3 mm şi lungimea de 100 mm.

Alegerea diametrului la limita inferioară a urmărit, în acest caz, mărirea la maximum a transferului de căldură conductiv (termenul *a*, ecuaţia 2).

În interiorul canalelor se găsesc întinse perfect centrat filamentele din wolfram, cu diametrul de aproximativ 0,020 mm (aceste filamente sînt dintre cele utilizate la lămpile electrice). Filamentele sînt prinse mecanic la capete cu două conductoare de nichel cu diametrul de 1 mm, care pătrund prin două dopuri filetate, din ebonită. Dopurile, prin intermediul unor garnituri, realizează etanşarea spaţiului de circulaţie a gazului. Accesul gazului în celulă se face prin două ştuţuri, aşezate la extremităţile canalului.

Se menţionează că pentru confecţionarea blocului celulelor pot fi luate în consideraţie şi alte metale convenabile din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune, de preferinţă cu conductivităţi termice cît mai ridicate. La fel, dopurile filetate pot fi confecţionate din orice material izolant electric care corespunde din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune a gazului.

b) Schema electrică. Filamentele celulelor *M* şi *R* ocupă două braţe ale unei punţi Wheatstone (fig. 4). Al treilea braţ este ocupat de o rezistenţă fixă *r*, care limitează curentul în punte la domeniul dorit. Al patrulea braţ este un potenţiometru R_p, care permite echilibrarea punţii (aducerea la $\Delta V = 0$).

* La executarea aparatului a colaborat şi tehn. E. Stamate.

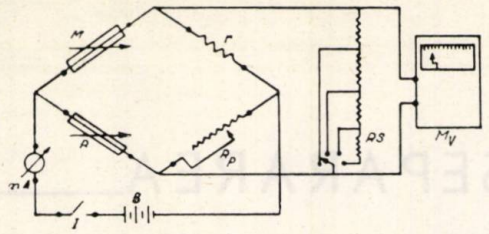


Fig. 4. Schema electrică a aparatului.

Puntea este alimentată cu acumulator de 6 pînă la 18 V, putîndu-se realiza un curent total de 80—240 mA.

Capetele libere ale punţii, care preiau diferenţa de potenţial, sînt legate la un milivoltmetru *MV*. Pentru operare pe un domeniu mare de concentraţii cu menţinerea unei precizii ridicate, s-a introdus reductorul de sensibilitate *RS*, format dintr-un număr de rezistenţe fixe, conectabile la diferite valori, montate în paralel cu linia semnalului.

O importanţă mare în schemă o prezintă sensibilitatea şi stabilitatea potenţiometrului R_p. Sensibilitatea este de ordinul sutimilor de ohmi. Stabilitatea este asigurată printr-un contact bun şi prin capsulare. Se poate folosi un potenţiometru cu reglaj continuu sau o cutie de rezistenţe decadice.

Întrerupătorul *I* asigură stabilirea curentului în punte, iar măsurarea acestuia se face cu miliampermetrul *mA*.

c) Sistemul de presostatare, uscare şi filtrare a gazelor. În figura 5 este redată schema de circulaţie a celor două gaze de măsură şi de referinţă prin aparat. Presiunea de intrare este de preferinţă cuprinsă între 300 şi 400 mm C.A. Menţinerea precisă a debitului este asigurată prin menţinerea constantă a presiunii de intrare, cu ajutorul presostatelor P_1 şi P_2 cu nivel reglabil la lichid. Înainte de intrarea în celule, gazele trec prin tuburile de uscare cu $CaCl_2$ — U_1 şi U_2 — şi prin filtrele cu sticlă poroasă F_1 şi F_2.

Se precizează că uscarea gazului nu are, în acest caz, decît scopul de a preveni pătrunderi accidentale de umezeală. În cazul în care gazele ar conţine vapori de apă în cantităţi mai ridicate, este necesar să se introducă un sistem de uscare adecvat.

La ieşirea din celule gazele trec prin tuburile capilare C_1 şi C_2, care au drept scop limitarea debitelor în domeniul de lucru dorit (de obicei între 5 şi 50 cm³/min) şi prin floumetrele D_1 şi D_2 pentru măsurarea debitelor.

Viteza de circulare a gazelor poate fi reglată într-un domeniu limitat prin varierea nivelului de lichid din presostate. Acest reglaj este necesar la punerea în funcţiune a aparatului, atunci cînd trebuie să se găsească viteza optimă de circulaţie a gazelor prin celule, avîndu-se în vedere cerinţele de sensibilitate şi stabilitate ale determinării. Etalonarea se face la viteza optimă, care va trebui respectată cu stricteţe în timpul funcţionării.

Rezultate experimentale

Condiţiile de operare ale aparatului pentru o serie de probe au fost stabilite la:

— tensiune de alimentare a punţii, 12 V;
— curent total în punte, 160 mA;
— debit de gaz în celula de referinţă, 5 cm³/min;
— debit de gaz în celula de măsură, 16 cm³/min.

S-au obţinut următoarele sensibilităţi pentru următoarele două amestecuri sintetice:

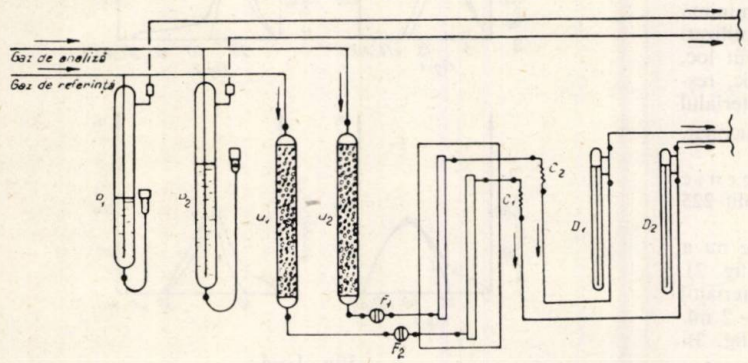


Fig. 5. Schema de circulaţie a gazelor prin aparatul de analiză.

— amestec H_2 + aer (gaz referinţă H_2), în limitele 1—10% aer, s-au obţinut 1,66 mV pentru o variaţie de 1% aer;

— amestec N_2 + etilenă, s-au obţinut 0,024 mV pentru o variaţie de 1% etilenă.

S-a lucrat cu un milivoltmetru electronic înregistrator de la 0 la 2 mV, cu diviziuni la 20 μV. Cu acest instrument cantităţile minime detectabile sînt de 0,025% aer în H_2 şi 0,15% etilenă în N_2.

Trebuie precizat că sensibilitatea determinării poate fi ameliorată prin mărirea tensiunii şi a curentului de alimentare a filamentelor (I_{max} = 240 mA) sau prin utilizarea unui instrument de măsură mai sensibil.

Aparatul a fost aplicat cu rezultate bune într-o perioadă de timp mai îndelungată la analiza continuă de triclorsilan în amestec cu hidrogen.

Aplicaţiile şi perspectivele metodei

Metoda, aşa cum a fost concepută iniţial, s-a aplicat la analiza amestecurilor binare de gaze sau de vapori supraîncălziţi. În prezent s-a realizat un număr foarte mare de analize [1], din care cu aplicare largă sînt următoarele: analiza gazelor de ardere, analiza gazului pentru sinteza amoniacului ($H_2 + N_2$) şi a acidului azotic ($O_2 + NH_3$), determinarea SO_2 în aer la fabricarea acidului sulfuric, determinarea CO_2 rezultat din fermentaţii, controlul fracţionării aerului lichid, controlul proceselor electrolitice prin determinări de: H_2/O_2, H_2/Cl_2, H_2/HCl, Cl_2/HCl, vapori de apă în Cl_2, aer/Cl_2, HCl/aer, detectarea şi controlul recuperării dizolvanţilor volatili din aer în industria de materiale plastice şi de prelucrare a cauciucului.

O realizare importantă în domeniul C.T. este aceea a lui M i n t e r şi colaboratorii [2], care au realizat analiza concomitentă a trei componenţi, depăşind astfel una dintre limitele majore ale metodei. Autorii utilizează în acest scop două tipuri de celule: unele în care transmisia de căldură este realizată prin conducţie şi convecţie, altele cu o geometrie specială, în care este pus în valoare numai efectul de conducţie. Compararea într-un anumit montaj a efectelor produse de trecerea unor amestecuri de aer, CO_2 şi H_2 permite determinarea cantitativă a componenţilor.

Se poate remarca că o justă apreciere a efectului ce trebuie să predomine în celulă poate duce la o mărire apreciabilă a sensibilităţii metodei. Pentru exemplificare, în tabela 2 se dau

Tabela 2

CAPACITĂŢILE CALORICE ŞI CONDUCTIVITĂŢILE TERMICE ALE UNOR HIDROCARBURI ÎN STARE GAZOASĂ

Substanţă	C_p la 25°C cal/mol. °C	λ la 0°C cal/cm. s.°C
Metan	8,538	0,73
Etan	12,585	0,43
Propan	17,57	0,36
n-Butan	23,61	0,32
i-Butan	23,14	0,33
Etilenă	10,41	0,40

valorile capacităţilor calorice şi conductivităţilor termice pentru un număr de hidrocarburi. Se observă, de exemplu, că, la un amestec metan şi etan, diferenţa de conductivităţi termice este de ordinul a 60%, în timp ce diferenţa de capacităţi este de numai 40%. În acest caz este indicată folosirea unei celule obişnuite (descrisă anterior) în care căldura să fie transportată prin efect conductiv [termenul *a*, ecuaţia (2)]. Considerînd un amestec etan şi etilenă se observă că diferenţa dintre conductivităţi este de aproximativ 7%, în timp ce diferenţa dintre capacităţi este mult mai ridicată, şi anume 19%, sugerînd în principiu utilizarea unei celule în care căldura să fie transportată prin efect convectiv [termenul *b*, ecuaţia (2)].

În concluzie, se poate afirma că metoda este susceptibilă a primi încă îmbunătăţiri, care vor aduce o extindere a aplicaţiilor de laborator şi uzinale.

Bibliografie

1. W e a v e r, E. R. Gas analysis by methods depending on termal conductivity. Physical methods in chemical analysis, II, editor W. G. Berl, Academic Press Inc New York 1951.
2. M i n t e r, C. C. şi B u r d y, L. I. În Anal. Chem., 23, nr. 1, ian. 1951, p. 143—147.

Bella Calmanovici

STUDIU PRIVITOR LA SEPARAREA AMESTECULUI GLUCONAT DE SODIU—GLUCOZĂ CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Problema separării amestecului acid gluconic — glucoză cu ajutorul schimbătorilor de ioni poate fi rezolvată în mai multe feluri: folosind pentru separare schimbători de cationi sau schimbători de anioni, pe de o parte, iar pe de altă parte folosind pentru separare tehnica schimbului ionic sau pe cea a excluderii ionilor.

În cele ce urmează se expun lucrările efectuate prin aplicarea atît a celor două tehnici de lucru cît şi a celor două tipuri de schimbători.

Fenomenul de schimb ionic, foarte bine cunoscut şi utilizat, se bazează pe cedarea unui ion (cation sau anion) legat electrostatic de schimbătorul propriu-zis şi captarea în cantitate echivalentă a altui ion de acelaşi semn din soluţia cu care schimbătorul vine în contact.

Fenomenul de excludere a ionilor apărut relativ recent este utilizat pentru separarea electroliţilor puternici de cei slabi sau a electroliţilor de neelectroliţi şi se bazează pe comportarea diferită a acestora la contactul cu o masă schimbătoare de ioni. În timp ce electroliţii se mişcă mai repede, neelectroliţii sînt reţinuţi printr-un efect fizic în apa din interiorul materialului şi astfel apar ultimii în efluent.

În determinările practice care vor fi descrise s-au utilizat pentru toate cazurile coloane cu dimensiunile de 60 × 1 cm, conţinînd granule între 0,3 şi 0,8 mm; debitul a fost de 2 ml/min. cm². Pentru alimentare s-a folosit o soluţie conţinînd 13% gluconat de sodiu şi ~2% glucoză, obţinută prin fermentarea oxidativă a glucozei.

I. Determinări folosind schimbători de cationi şi practica excluderii ionilor

Principiul metodei

Soluţia conţinînd substanţele de separat străbate schimbătorul cationic în forma H sau Na. În efluent ar urma să apară primul acidul gluconic sau gluconatul de sodiu şi apoi glucoza.

Rezultate experimentale

a) Utilizarea schimbătorilor puternic acizi (forma H). Materialele utilizate au fost: Relite CFS, Zerolit 225 şi un cationit puternic acid UDI*:

Soluţia de încărcare a fost în toate cazurile 2 ml soluţie de alimentare. Deşi cantitatea de amestec de separare a fost minimă în raport cu cantitatea de schimbător, şi schimbătorii utilizaţi se situează printre cei mai eficienţi, separarea nu a avut loc, glucoza apărînd în efluent împreună cu acidul gluconic, respectiv cu gluconatul de sodiu (fig. 1). Numai cu materialul UDI în forma H^+ s-a reuşit o separare a 10% din gluconat, care apare liber de glucoză în efluent (fig. 2).

Utilizarea schimbătorilor puternic acizi (forma Na). Materialele utilizate au fost: Zerolit 225 şi cationitul UDI.

Soluţia încărcare — 2 ml. Nici unul dintre materiale nu a prezentat separare, deşi încărcarea a fost foarte mică (fig. 2).

b) *Utilizarea schimbătorilor slab acizi* (forma H). Materialul utilizat a fost: Amberlit IRC 50. Soluţia de încărcare — 2 ml. 20% din gluconat apare în efluent liber de glucoză (fig. 3).

Utilizarea schimbătorilor slab acizi de forma Na. Materialul utilizat a fost: Amberlit IRC-50. Soluţia de încărcare — 2 ml. 10% din gluconat apare în efluent liber de glucoză (fig. 4).

II. Determinări folosind schimbători de anioni

a) *Practica excluderii ionilor*

Utilizarea schimbătorilor puternic bazici (forma gluconat). Materialele utilizate au fost: Relite 3 A, Dowex 2 şi Castell A-300.

Soluţia de încărcare pentru toate materialele a fost de 2 ml.

Separările obţinute sînt superioare separărilor similare obţinute cu ajutorul cationiţilor. Astfel, materialul Castell A-300 separă de glucoză 57% din gluconatul iniţial, Relite 3A separă 42%, iar Dowex 2 numai 33% (fig. 5, 6, 7).

Utilizarea schimbătorilor slab bazici (forma gluconat). Materialele utilizate au fost: Amberlit IR 4 B şi Wofatit M.

Soluţia de încărcare în ambele cazuri a fost de 2 ml.

Amberlitul IR-4B nu reuşeşte să separe gluconatul de glucoză (ei apărînd împreună în aceleaşi fracţiuni efluente), în timp ce Wofatitul M separă de glucoză 21% din gluconatul iniţial (fig. 8).

b) *Practica schimbului ionic*

Literatura de specialitate [1] indică posibilitatea separării acizilor organici de zaharuri prin reţinerea acidului de către un anionit în formă de CO_3^{2-}. După străbaterea coloanei de schimbător în efluent vor apărea glucoza şi ionul CO_3^{2-} (în urma schimbului).

Utilizarea schimbătorilor puternic bazici. Materialele utilizate au fost: Relite 3A, Dowex 2 şi Castell A-300.

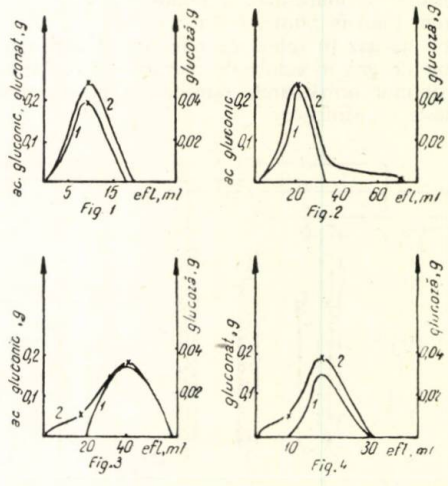


Fig. 1—4:
1 — glucoză; *2* — acid gluconic.

* Sintetizat de D. Costian.

Tabela 1

Schimbător	Castell A-300		Dowex 2		Relite 3 A	
	3		5,7		3	
Gluconat de sodiu, g	1,8 pînă la apariţia agentului de eluţie	1,2 cu agentul de eluţie	0,9 pînă la apariţia agentului de eluţie	4,8 cu agentul de eluţie	1,8 pînă la apariţia agentului de eluţie	1,2 cu agentul de eluţie

Primele determinări s au efectuat asupra schimbătorilor trecuţi în forma CO_3^{2-} (prin tratări consecutive cu o soluţie de 10% Na_2CO_3 de două ori cîte o oră şi spălare ulterioară a excesului de CO_3 de pe material). Ele au avut drept scop stabilirea posibilităţilor de reţinere cantitativă a gluconatului de sodiu de către cei trei anioniţi.

Modul de lucru

Coloanele cu schimbătorii în formă de CO_3 au fost alimentate cu soluţia conţinînd substanţele de separat. În urma schimbului, în efluent a apărut ionul CO_3^{2-} împreună cu glucoza nereţinută.

Alimentarea a avut loc pînă la dispariţia ionului CO_3^{2-} din efluent.

Apoi coloanele au fost eluate cu soluţie de Na_2CO_3 10%, iar în eluat a fost determinat gluconatul de sodiu. În tabela 1 se redau reţinerile pentru coloane de 60 × 1 cm la debitul de 2 ml/min. cm².

Pentru comparaţie, cu schimbătorul Dowex 2 s-a efectuat o determinare similară, în care s-a procedat la înlocuirea Na_2CO_3 cu NaCl, ca agent de eluţie. Astfel s-a stabilit o reţinere tot de 5,7 g, din care însă numai 0,3 g pînă la apariţia agentului de eluţie (deci liberă de clor).

Pe baza datelor obţinute s-a urmărit posibilitatea separării gluconatului de sodiu de glucoză, procedînd la încărcări specifice ale celor trei coloane.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Material	Gluconat introdus, g	Gluconat separat de glucoză, g	Gluconat neseparat, %	Observaţii
1	Castell A-300	1,8	1,6	11	Pentru regenerarea materialelor şi pentru eluţie s-a utilizat Na_2CO_3
2	Relite 3 A	1,8	1,3	27	
3	Dowex 2	4,8	2,5	47	

Tabela 3 prezintă o serie de date privind separări efectuate la diverse încărcări, cu ajutorul anioniţilor Castell A-300 şi Dowex 2, în diferite forme.

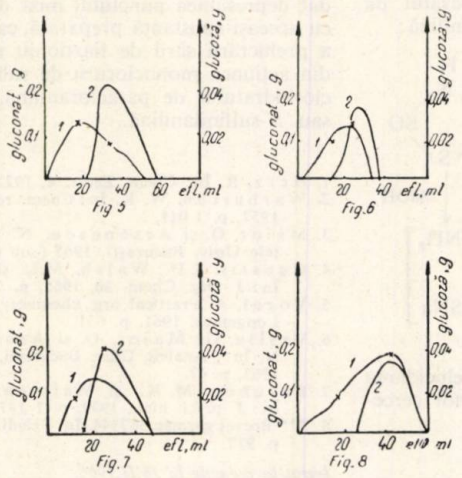


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 7 Fig. 8

Fig. 5—8:
1 — gluconat; *2* — glucoză.

Utilizarea schimbătorilor slab bazici. Materialele utilizate au fost: Amberlit IR-4B şi Wofatit M.

Tabela 4 prezintă rezultatele determinărilor efectuate pentru aceeaşi încărcare egală cu 0,65 g gluconat de sodiu, respectiv 5 ml soluţie de alimentare.

Tabela 3

Nr. crt.	Schimbător	Forma* schimb.	Încărcarea soluţiei de alimentare, ml	Gluconat conţinut la alimentare, g	Gluconat separat, %	Observaţii
1	Castell A-300	Cl	5	0,65	100	Agent de eluţie NaCl
2	Castell A-300	Cl	10	1,3	75	
3	Dowex 2	Cl	10	1,3	70	
4	Dowex 2	SO_4	10	1,3	70	Agent de eluţie Na_2SO_4

* În toate determinările prezentate glucoza trece în efluent împreună cu agentul de regenerare dislocuit.

Tabela 4

Nr. crt.	Schimbător	Forma* schimb.	Gluconat separat, %	Observaţii
1	Amberlit IR-4B	CO_3	0	Gluconatul neseparat trece în efluent împreună cu glucoza
2	Amberlit IR-4B	SO_4	30	
3	Amberlit IR-4B	Cl	35	
4	Wofatit M	CO_3	0	
5	Wofatit M	Cl	0	

* Formele Cl şi SO_4 ale materialelor schimbătoare se obţin identic cu forma CO_3, care a fost descrisă, modificînd numai agentul respectiv.

Utilizarea anioniţilor (forma HSO_3^-) [7]. Prezintă un caracter special, urmărindu-se reţinerea glucozei prin reacţia grupării aldehidice cu HSO_3^-, în prezenţa schimbătorilor. Pentru comparaţie determinările s-au efectuat asupra unui schimbător de anioni slab bazic, Amberlit IR-4 B, şi a unuia puternic bazic, Amberlit IRA-400, în coloane mici de 6 × 1 cm, ceilalţi parametri fiind menţinuţi constanţi.

În nici unul dintre cazuri nu s-a observat reţinerea glucozei — ceea ce s-a urmărit de fapt — în timp ce schimbătorul puternic bazic a reţinut ~90% din acidul gluconic care a fost alimentat, iar cel slab bazic numai 8%.

Toate determinările efectuate au avut drept scop studiul posibilităţilor de separare a gluconatului de sodiu de glucoză, folosind pentru aceasta schimbători de ioni. Din cele expuse rezultă că separările sînt dificile. Tehnica excluderii ionilor nu duce la rezultate satisfăcătoare, în mod inexplicabil, deoarece diferenţa din punctul de vedere al caracterului electrolitic este foarte mare între gluconat şi glucoză.

Folosind tehnica schimbului anionic se poate obţine, în anumite condiţii care au fost discutate, o separare practic totală a gluconatului de glucoză, însă raportul dintre cantitatea de gluconat separată şi masa de schimbător este destul de mic.

Au fost efectuate următoarele analize de control (calitativ şi cantitativ): controlul spălării CO_3 după regenerarea respectivă; alcalinitatea faţă de fenolftaleină; controlul spălării NaCl după regenerarea respectivă: precipitatul de AgCl obţinut prin reacţia cu $AgNO_3$; controlul spălării Na_2SO_4 după regenerarea respectivă: precipitatul de $BaSO_4$ obţinut prin reacţia cu $BaCl_2$; controlul spălării gluconatului de sodiu după regenerare: precipitatul care apare în cazul existenţei sodiului în prezenţa acetatului de uranil în soluţie acetică; controlul spălării de

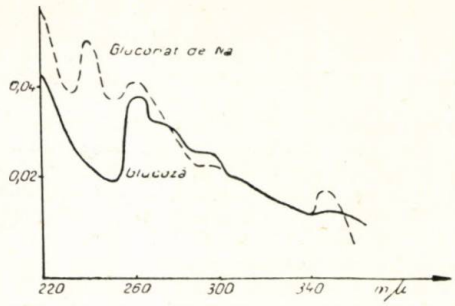


Fig. 9.

Spectre de absorbţie în UV ale gluconaţilor de sodiu şi glucozei.

pe schimbător a glucozei: coloraţia obţinută la cald în prezenţa NaOH (mediu alcalin) şi reducerea $Cu(OH)_2$ la $Cu(OH)$ prin schimbarea coloraţiei de la albastru-intens (iniţial) la roşu (final).

O metodă interesantă pentru determinarea glucozei în prezenţa gluconatului s-ar putea realiza prin spectrofotometrie de absorbţie UV. Spectrele şi coeficienţii de absorbţie respectivi (fig. 9) demonstrează însă că această metodă nu poate fi aplicată cînd una dintre substanţe se găseşte în mare exces (cazul nostru).

Gluconatul de sodiu (acidul gluconic) a fost determinat cantitativ printr-o metodă spectrofotometrică în vizibil *, care se bazează pe transformarea gluconatului în acid hidroxanic şi măsurarea ulterioară a coloraţiei pe care acesta din urmă o dă în prezenţa Fe^{3+}.

Bibliografie

1. Cheronis, N. System. Identif. of Org. Comp., Interscience Publ. New York, London, Sec. ed., II, 1958.
2. Feigl, F. Spot test in Org. Anal., Elsevier-Publishing Comp., Amsterdam – London – New York, V, Princeton, 1956.
3. Blasius, Ed. chrom. und Ionenaustausch in der anal. und präparativen Chemie, **46**, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1958.
4. Wheaton, R. M. În: Ind. Eng. Chem. **45**, 1953, p. 228.
5. Solens, I. În: Chimia, **11**, 1957, p. 311.
6. Vecero, M. În: Chem Listy, **51**, 1957, p. 283.
7. Maruta, S. În: Vogio Zasshi, **64**, 1961, p. 176.

* Metoda a fost pusă la punct de A. Popovici.

◇◇◇◇

SCURTE COMUNICARI

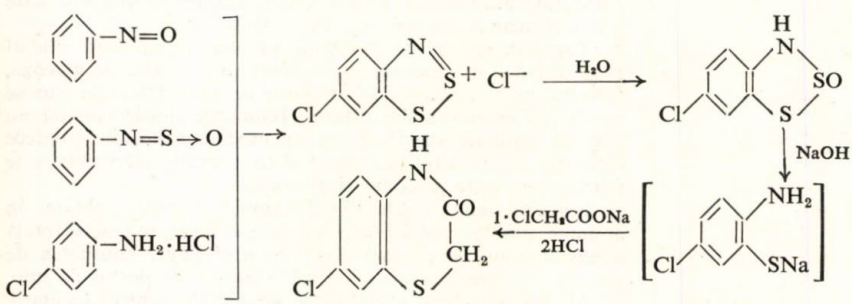
N. Arsenescu şi O. Maior:

Săruri de ariltiaztioniu. Acţiunea monoclorurii de sulf asupra nitrozobenzenului

Sinteza sărurilor de ariltiaztioniu (compuşi Herz) prezintă atît o importanţă practică, în vederea obţinerii ortoaminoariltiolilor, cît şi o importanţă teoretică legată de studiul formării şi reactivităţii nucleului benz-1,2,3-ditiazolic[1].

Sărurile de ariltiaztioniu se pot obţine prin acţiunea S_2Cl_2 asupra aminelor aromatice[1,2], *N*-sulfinilarilaminelor [3], precum şi din clorhidraţii ortoaminoariltiolilor cu $SOCl_2$[4].

În prezenta lucrare se descrie un nou mod de obţinere a acestor compuşi, şi anume din S_2Cl_2 şi nitrozobenzen. Se observă că o dată cu ciclizarea are loc şi o clorurare nucleară în poziţia para faţă de gruparea nitrozo, întocmai ca şi în cazul reacţiei Herz asupra anilinei. Acest lucru a fost dovedit prin hidroliza clorurii de 6-clor-1,3,2-benztiaztioniu la 6-clor-3H-1,2,3-benzditiazol-2-oxid, care prin tratare cu NaOH, monocloracetat de sodiu şi apoi prin acidulare la 60°C se transformă în 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazină, care nu a dat depresiunea punctului mixt de topire cu aceeaşi substanţă obţinută, urmînd aceeaşi succesiune de reacţii, cînd s-a pornit de la clorhidratul de anilină, clorhidratul de paracloranilină sau *N*-sulfinilanilină:



Extinderea acestei reacţii şi elucidarea mecanismului ei fac obiectul unor cercetări ulterioare.

Partea experimentală

Reacţia dintre S_2Cl_2 şi nitrozobenzen fiind extrem de violentă, este indicat să se lucreze în benzen ca mediu de reacţie. Într-un balon de 500 ml, cu fund rotund, prevăzut cu refrigerent ascendent şi tub de $CaCl_2$, se introduc 50 ml S_2Cl_2 şi 100 ml benzen anhidru. Se adaugă, în porţiuni, agitînd ocazional, în aproximativ 5 min, 20 g nitrozobenzen [5]. Amestecul de reacţie se colorează în verde-brun, iar după alte 15—20 min începe o reacţie exotermă cu degajare abundentă de gaze. Se agită balonul, eventual se răceşte prin cufundare în apă rece. Se încălzeşte apoi încă o oră pe baia de apă la 60°C. Se filtrează precipitatul brun-verzui la trompă şi se spală cu benzen anhidru. Se usucă.

Se obţin 21 g clorură de 6-clor-1,3,2-benztiaztioniu brută, care se hidrolizează, pe pîlnie Büchner, cu apă. Din filtrat se depune 6-clor-3H-1,2,3-benzditiazol-2-oxidul, sub formă de cristale violacee; p.t. = 106 — 107°C (cu descompunere). Randamentul este 20—35%.

Din 1 g 6-clor-3H-1,2,3,-benzditiazol-2-oxid se obţine, după tratare cu NaOH şi reacţie cu monocloracetatul de sodiu [6], 0,75 g 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazină, cu p.t. = 206°C (benzen), (după literatură 206°C[7,8]). Substanţa obţinută nu a dat depresiunea punctului mixt de topire cu aceeaşi substanţă preparată, ca urmare a prelucrării sării de tiaztioniu rezultată din acţiunea monoclorurii de sulf asupra clorhidratului de paracloranilină, anilină sau *N*-sulfinilanilină.

1. Herz, R. În: Chem. Zentr. **4**, 1922, p. 948.
2. Warburton, W. K. În: Chem. reviews **57**, 1957, p. 1 011.
3. Maior, O. şi Arsenescu, N. În: Analele Univ. Bucureşti, 1965 (sub tipar).
4. Huestis, L.D., Walsh, M.L. şi Hahn. În: J. Org. Chem. **30**, 1965, p. 2 763.
5. Vogel, A. Practical org. chemistry, London Longmans, 1961. p. 631.
6. Vasilu, G., Maior, O. şi Arsenescu, N. În : Analele Univ. Bucureşti, XII, **42**, 1963, p. 47.
7. Bezubeţ, M. K. şi Maistenko, V.I. În: J. prikl. him., 1939, p. 1 137.
8. *** Brevet german 367344. În: Friedl. **14**, 1926, p. 917.

Intrat în redacţie la 16.II.1966.

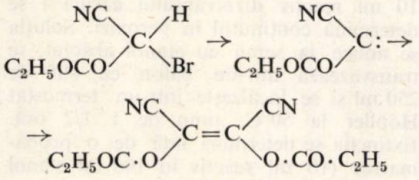
Institutul pedagogic — Piteşti şi Catedra de chimie organică, Universitatea — Bucureşti.

I. J. Vasilescu: **Despre pseudohalocarbene**

O serie de analogii structurale şi fizicochimice ale ionilor CN^- şi SCN^- şi ale grupelor cian şi tiocian cu anionii de halogen şi halogenii legaţi covalent au fost remarcate încă din secolul trecut. Existenţa şi îndeosebi reacţiile moleculelor mixte de tipul halocianilor, ClCN, BrCN şi JCN, la care se adaugă FCN sintetizat relativ recent [1] confirmă şi lărgesc asemănarea menţionată. Analogiile pot fi extinse[2] asupra reacţiilor halogenilor, cianului, tiocianului şi a intercombinaţiilor de tipul halocianilor cu compuşi organici.

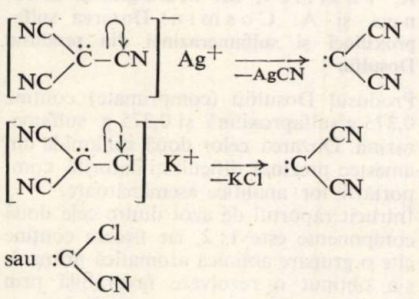
Energiile legăturilor în dihalocarbene[3,4] sau în unii radicali de forma CH_2X, CHX_2, CX_3[5,6,7,8], în care X = F, Cl, Br sau CN, au fost determinate spectroscopic, prin metoda impactului de electroni sau prin calcule semiempirice. Deoarece prin comportarea chimică grupa CN se apropie de clor, iar grupa SCN de iod, examenul critic al acestor date şi studiul variaţiei lor în funcţie de natura substituentului lăsau să se întrevadă existenţa şi stabilitatea relativă a diciancarbenei, $C(CN)_2$, şi ditiociancarbenei, $C(SCN)_2$.

Cercetarea vechii literaturi chimice încuraja acest punct de vedere. O ciancarbenă a fost pusă în evidenţă de Nef [9] şi ulterior de alţi autori, încă din anul 1897, la sinteza olefinelor din seminitrilul acidului α-brommalonic. În prezent este clar că reacţia decurge cu apariţia intermediară a carbetoxiciancarbenei:



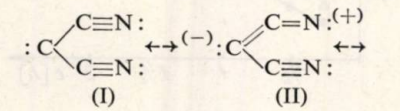
Diciancarbena sau produsele ei de reacţie ulterioară (de exemplu dimerul tetracianetilena) trebuia să apară în reacţii de α-eliminare a unor derivaţi halogenaţi ai nitrilului malonic, de structură generală $XHC(CN)_2$ sau $X_2C(CN)_2$, şi decelarea ei era de aşteptat prin reacţia tipică de atac electrofil la dubla legătură, ducînd la derivaţi ai dicianciclopropanului.

Acţiunea ionului Ag^+ asupra haloformilor [10] duce la halocarbene. Sub acest aspect ar prezenta interes scindarea heterolitică a cianoformului, $HC(CN)_3$, a sărurilor lui alcaline sau de argint sau a dicianclormetanurilor alcaline după una dintre schemele probabile:

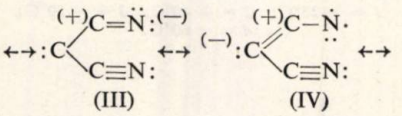


Trebuie menţionat că printr-o nouă metodă de preparare [11], tricianometanura de potasiu a devenit uşor accesibilă.

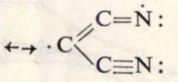
Evidenţa preparativă a diciancarbenei a fost raportată recent de Swenson şi Renaud [12], care pornesc de la nitrilul acidului brommalonic, utilizînd ca agent alcalin trietilamină. Tetrametiletilena, care a servit la captarea diciancarbenei, înlesneşte adiţia carbenei formate prin prezenţa grupelor $-CH_3$, care accentuează caracterul nucleofil al legăturii etilenice. Este foarte verosimil că cele două stări fundamentale, starea de singlet şi starea de triplet, concurează la structura reală a carbenelor, în funcţie de particularităţile lor structurale. Admiţînd starea de singlet, stabilitatea diciancarbenei trebuie atribuită posibilităţii de conjugare a perechii de electroni neparticipanţi, situată într-unul dintre orbitalii trigonali sp^2 ai atomului de carbon intercianic, cu sistemul de electroni π ai grupelor $-C\equiv N:$. Între structurile care participă la starea globală a diciancarbenei:



(I) (II)



(III) (IV)



(V)

structura (II) contribuie probabil într-o măsură apreciabilă şi se justifică prin tendinţa de completare a orbitalului *p* vacant din forma fundamentală. Structurile (III) şi (IV) (ultima corespunzătoare unei imene) pun în evidenţă posibilitatea unei oarecare comportări de nitrenă a diciancarbenei, iar structura (V) — contribuţia unor structuri biradicalice.

Deoarece stabilitatea şi uşurinţa de formare a dihalocarbenelor scad în funcţie de natura halogenului în ordinea [13]:

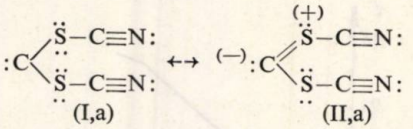
$$F > Cl > Br > J$$

următoarea serie:

$$C(CN)F > C(CN)Cl > C(CN)_2 > C(CN)Br > C(CN)J,$$

reprezintă ordinea stabilităţii halociancarbenelor posibile. În aceeaşi serie proprietăţile electrofile se manifestă în ordine inversă.

Principial, existenţa ditiociancarbenei:



(I,a) (II,a)

pînă în prezent nedescrisă, se poate susţine pe baza consideraţiilor arătate.

Prezenţa perechilor de electroni neparticipanţi la atomii de sulf măreşte stabilitatea acestei carbene, dar, în acelaşi timp, inhibă puternic caracterul ei electrofil. Schöllkopf şi Wiskott [14] arată că bismetilmercaptocarbena, $:C(SCH_3)_2$, nu reacţionează cu ciclohexena şi din aceleaşi motive proprietăţile ei electrofile nu se manifestă decît în anumite condiţii. Contribuţia structurilor de tipul II,a, alături de care apar numeroase structuri similare celor formulate anterior pentru $:C(CN)_2$, trebuie să fie aici sensibil mai importantă. Ditiociancarbena va fi mai stabilă decît $:C(CN)_2$, în concordanţă cu proprietăţile mai puternic electronodonoare ale sulfului faţă de carbon, de care depinde stabilizarea atomului de carbon metilenic deficitar în electroni. Deoarece proprietăţile electrofile ale carbenelor se explică prin tendinţa de completare a sextetului electronic din formularea fundamentală, scăderea caracterului electrofil al $:C(SCN)_2$, faţă de $:C(CN)_2$ este consecinţa participării în măsură mult mai importantă a structurilor de tipul II, a. În aceeaşi măsură este previzibil că $:C(SCN)_2$ va manifesta în unele reacţii şi caracter nucleofil.

Concluzii

Pe baza analogiilor între grupările CN şi SCN şi halogeni se discută stabilitatea, structura şi proprietăţile pseudohalocarbenelor.

1. Fawcett. F. S. şi Lipscomb, R. D. În: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 2 576.
2. Vasilescu, I. J. În: Lucrare de diplomă, Univ. Bucureşti, 1958.
3. Reed, R. I. şi Snedden, W. În: Trans. Faraday Soc., **54**, 1958, p. 301.
4. Laird, R. K., Andrews, E. B. şi Barrow, R. F. În: Trans. Fadaray Soc. **46**, 1950, p. 803.
5. Field, F. H. şi Franklin, J. L. Electron Impact Phenomena, Academic Press, New, York 1957, p. 135.
6. Pritchard, G. O. şi Thommarson, R. L. În: J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 568.
7. Errede, L. A. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1 031.
8. Neale, R. S. În: J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 143.
9. Nef, J. U. În: Liebigs Ann. Chem., **298**, 1897, p. 202.
10. Badea, F. şi Neniţescu, C. D. În: Angew. Chem., **72**, 1960, p. 415.
11. Trofimenko, S., Little, E. L. jr. şi Mower, H. G. În: J. Org. Chem. **27**, 1962, p. 433.
12. Swenson, J. S. şi Renaud, D. J. În: J. Am. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 1 394.
13. Hine, J. şi Ehrenson, S. J. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 824.
14. Schöllkopf, U. şi Wiskott, E. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 725.

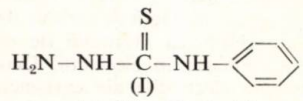
Uzinele chimice «Colorom» — Codlea, Braşov

C. Ionescu, I. Schwartz, T. Iliescu şi I. Proinov: **Studiu asupra unor derivaţi de tiosemicarbazidă. O nouă metodă fotometrică pentru determinarea peroxizilor** *

Într-o altă notă [1] autorii au studiat proprietăţile spectrofotometrice în U.V. şi I.R. cît şi polarografice ale unor tiosemicarbazide cu scopul stabilirii mecanismului tautomer tiontiolic în diferite condiţii şi sub efectul polar al diferiţilor substituenţi. În cursul determinărilor s-a observat o sensibilitate a unora dintre compuşi faţă de peroxizi, cu formarea unui produs colorat. S-a încercat elaborarea unei metode fotometrice pentru determinarea peroxizilor.

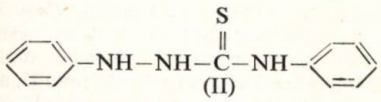
* Nota II.

În literatura de specialitate sînt indicate cîteva metode, dintre care una este o macrodozare [2], iar alta, pusă la punct de Eiss şi Giesecke [3], foloseşte pentru determinarea cantităţilor mici de peroxizi, leucoderivatul albastrului de metilen.
S-a lucrat cu următoarele cinci substanţe, observînd că culoarea cea mai puternică apare folosind substanţa II ca reactiv:



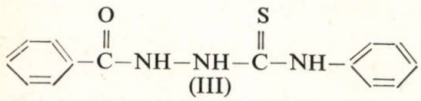
(I)

4-feniltiosemicarbazidă



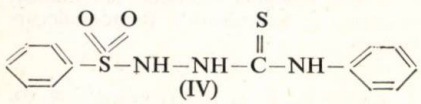
(II)

1,4-difeniltiosemicarbazidă



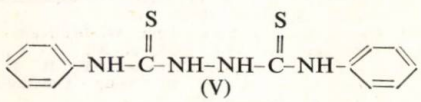
(III)

1-benzoil-4-feniltiosemicarbazidă



(IV)

1-benzsulfonil-4-feniltiosemicarbazidă



(V)

dianilida acidului hidrazin-*N,N'*-bistiocarbonic

Pentru stabilirea metodei s-a folosit exclusiv 1,4-difeniltiosemicarbazida.

Partea experimentală

Soluţia alcoolică de difeniltiosemicarbazidă a fost oxidată cu peroxizi atît organici cît şi anorganici. Rezultatele sînt redate în tabela 1.
Deoarece în această lucrare ne-am propus să determinăm cantităţile mici de peroxizi din dizolvanţi organici, s-a lucrat în continuare numai cu peroxid de benzoil. În figura 1 este redată variaţia extincţiei în funcţie de cantitatea de reactiv adăugată. Rezultă că începînd de la 6 mg/100 ml reactiv adăugat extincţia se menţine constantă.
Pentru stabilirea condiţiilor de lucru s-a urmărit viteza de reacţie în funcţie de timp la diferite temperaturi (fig. 2).
Lucrînd la temperatura de 50°C s-a urmărit influenţa *p*H-ului asupra vitezei de reacţie (fig. 3).

Tabela 1

Peroxid	Sensibilitatea, γ/ml
H_2O_2	40
Ha_2O_2	4
$CH_3-C(=O)-O-OH$	7
$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5$	5

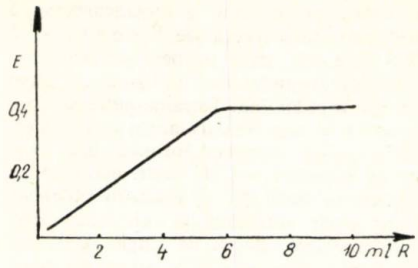


Fig. 1.

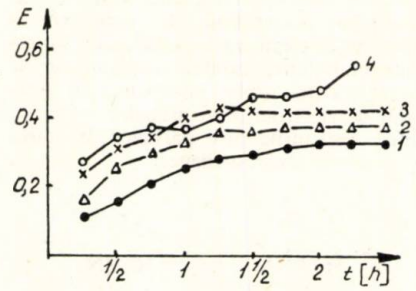


Fig. 2:
1 = + 25°C; *2* = + 40°C; *3* = − 50°C; *4* = − 60°C.

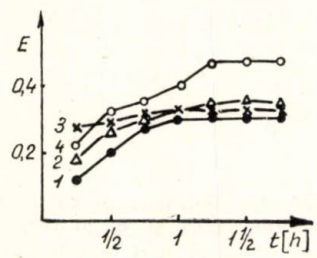


Fig. 3:
1 — *p*H = 9; *2* — *p*H = 10; *3* — *p*H = 1; *4* — *p*H = 9.

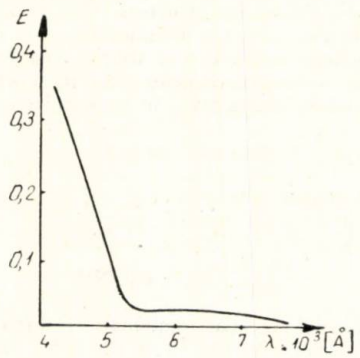


Fig. 4.

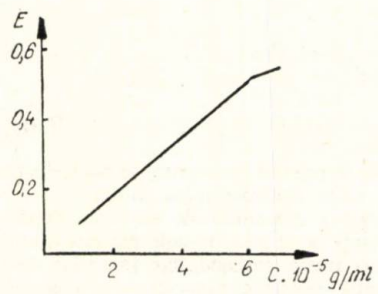


Fig. 5.

Din cele arătate rezultă că cele mai bune condiţii de reacţie sînt: temperatura de 50°C şi soluţia aproximativ neutră. În aceste condiţii s-au urmărit variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă, cît şi valabilitatea legii lui Lambert-Beer (fig. 4 şi 5).

Tabela 2

Cantitatea cîntărită, γ/ml	Cantitatea găsită, γ/ml	Eroarea absolută	Eroarea, %
18	17,7	−0,3	−1,7
24	24,8	+0,8	+3,3
34	34,7	+0,7	+2,1
42	43,05	+1,05	+2,5
46	44,5	−1,5	−3,2
52	53,5	+1,5	+3

Eroarea metodei, absolută şi procentuală, este cuprinsă în tabela 2.
Unele substanţe oxidante, ca: $K_2Cr_2O_7$ şi iodul, interferează, altele, ca $NaNO_2$, nu interferează.
Metoda s-a aplicat unui metanol (Labo-Chemie, Austria), găsindu-se o concentraţie de 0,07 γ/ml peroxid.

Modul de lucru

Reactivul s-a obţinut dizolvînd 60 mg 1,4-difeniltiosemicarbazidă în 100 ml etanol absolut (fără peroxid).
Executarea analizei s-a efectuat astfel: într-un balon cotat de 100 ml se adaugă 10 ml reactiv dizolvantului căruia i se determină conţinutul în peroxizi. Soluţia se aduce la semn cu etanol absolut, se transvazează într-un balon cu şlif de 250 ml şi se încălzeşte într-un termostat Höpller la 50°C, timp de 1 1/2 oră. Extincţia se determină faţă de o probă-martor (10 ml reactiv în 100 ml etanol absolut fără peroxizi).

1. Ionescu, C., Schwartz, I., Iliescu, T. şi Proinov, I. Studiul spectrofotometric în U.V. şi I.R. şi polarografic al unor tiosemicarbazide (sub tipar). În: Rev. Farmacia.
2. Criegle, R. şi Schnorenberg, W. În: Ann. **565**, nr. 7, iul. 1949.
3. Eiss, M. T. şi Giesecke, P. În: Annal. Chem, **31**, 1959, p. 1 558.
4. Uberreiter, K. şi Sorge, G. În: Angew. Chem., **68**, 1956, p. 352, 486.

Laboratorul de chimie-fizică
Facultatea de farmacie
I.M.F. Cluj

R. Vasiliev, M. Mangu, I. Burnea şi A. Cosmin: **Dozarea sulfaproxilinei şi sulfamerazinei din produsul Dosulfin**

Produsul Dosulfin (comprimate) conţine 0,375 g sulfaproxilină şi 0,375 g sulfamerazină. Dozarea celor două sulfamide din amestec prezintă dificultăţi datorită comportării lor analitice asemănătoare.
Întrucît raportul de azot dintre cele două componente este 1 : 2, iar fiecare conţine cîte o grupare aminică aromatică primară, s-a obţinut o rezolvare favorabilă prin metoda de dozare nitritometrică, în prezenţa indicatorilor interni (*A*), care a format obiectul unor preocupări anterioare ale autorilor (Conf. Naţ. Farm. Buc.

Tabela 1

Nr. crt.	Sulfaproxilina găsită, g/comprimat	Eroarea față de M	Sulfamerazina găsită, g/comprimat	Eroarea față de M
1	0,366	−0,007	0,378	+0,008
2	0,370	−0,003	0,366	−0,004
3	0,381	+0,008	0,363	−0,007
4	0,386	+0,013	0,360	−0,010
5	0,377	+0,004	0,360	−0,010
6	0,386	+0,013	0,360	−0,010
7	0,365	−0,008	0,370	0,000
8	0,373	−0,002	0,375	+0,005
9	0,369	−0,006	0,373	+0,003
10	0,369	−0,006	0,377	+0,007
11	0,362	−0,013	0,380	+0,010
12	0,368	−0,007	0,378	+0,008

$M = 0{,}373$; $S_M = \pm\ 0{,}0025$; $S = \pm 0{,}0087$;
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$;
$A = M \pm t_\alpha; S_M = 0{,}373 \pm 0{,}0055$;
$M = 0{,}370$; $S_M = \pm\ 0{,}0024$;
$S = \pm\ 0{,}0087$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$
$A = M \pm t_\alpha$; $S_M = 0{,}370 \pm 0{,}0053$.

147, 1958; **4**, 1958, p. 327; Farm. **1**, 1961, p. 43; Arzneimittel Stand. **2**, 1960, p. 1—10; Die Pharmazie **8**, 1962, p. 437—442; Rev. Chim. **3**, 1962, p. 170; Rev. Chim. **7**, 1960, p. 422; Rev. Chim. **4**, 1964, p. 223; Chim. Anal. **47**, 4, 1965, p. 203) combinată cu determinarea azotatului total (Kjeldahl) (*B*).

Partea experimentală

(*A*) O cantitate de 0,15—0,20 g din comprimate fin pulverizate se aduce într-un flacon prevăzut cu o pîlnie, se adaugă 25 ml HCl 1 *n* și amestecul se fierbe 10 min pe o sită la o flacără moderată. După răcire se spală pîlnia și gîtul flaconului cu 5 ml apă, se adaugă 1—2 g bromură de potasiu, 1—2 picături soluție apoasă 1% de galben metanil (sau oranj IV) și se titrează cu o microbiuretă cu o soluție $NaNO_2$ 0,1 *M* (cu molaritatea stabilită pe acid sulfanilic sau anestezină) pînă la virare. (*B*) O altă cantitate de 0,25—0,30 g din comprimate fin pulverizate se aduce într-un balon Kjeldahl de 250 ml, se adaugă 6 g sulfat de potasiu, 0,05 g sulfat de cupru, 15 ml acid sulfuric concentrat și cîteva bile mici de sticlă. Se încălzește pe sită pînă ce soluția capătă o coloratie verde-deschis, apoi se continuă încălzirea încă 30 min. După răcire, soluția se transvazează cantitativ în aparatul de distilare a amoniacului și se face legătura cu refrigerentul, al cărui capăt inferior este cufundat în 50 ml soluție H_2SO_4 0,1 *n*. Se adaugă 130 ml NaOH 30% și se distilă aproximativ 2/3 din volumul total.

Excesul de H_2SO_4 0,1 *n* se retitrează cu NaOH 0,1 *n* (indicator roșu de metil). Calculele se fac după formula:

$$\left[\frac{2a}{g_0} - \frac{b}{2g_1}\right] 0{,}03348 \cdot G = \text{g sulfaproxilin/comprimat};$$

$$\left[\frac{b}{2g_1} - \frac{a}{g_0}\right] 0{,}02613 \cdot G = \text{g sulfamerazină/comprimat},$$

în care:

a reprezintă ml $NaNO_2$ 0,1 *M*;
b — ml H_2SO_4 0,1 *n*;
g_0 — g luate în lucru pentru determinarea nitritometrică;
g_1 — g luate în lucru pentru determinarea azotului total;
G — greutatea medie a comprimatului.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1. Procedeul propus este avantajos și permite să se obțină rezultate foarte bune, mai ales dacă determinarea azotului total se efectuează cu acuratețe.
Excipienții folosiți la comprimare nu interferează rezultatele analizei, ceea ce evită separări prealabile.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

P. Ionescu-Stoian, I. Cruceanu, C. Russu și V. Ciupercescu: **Determinarea vitaminei PP din boabele și făina de grîu**

În cadrul colaborării cu Asociația Internațională a Chimiei Cerealelor de la Bruxelles privind stabilirea unor metode de standardizare s-a efectuat determinarea vitaminei PP la două probe de făină și boabe de grîu, trimise de forul internațional. Determinarea s-a efectuat prin două metode, și anume: printr-o metodă fotometrică și alta microbiologică.
Se știe că făina de grîu și produsele derivate ocupă în alimentația omului un rol foarte important — circa 40—50% din totalul caloriilor din rația alimentară sînt furnizate de aceste produse.
Este cunoscut faptul că în bobul de grîu, alături de hidrați de carbon, fermenți, săruri minerale, aminoacizi esențiali, se găsesc aproape toate vitaminele hidrosolubile, ca: tiamina, riboflavina, piridoxina, amida acidului nicotinic, biotina, acidul folic, precum și vitamine liposolubile, ca: β-caroten, tocoferoli, steroli etc.
Metoda fotometrică utilizată de autori are ca principiu punerea în libertate a acidului nicotinic din complecși în care se găsește prin hidroliză alcalină, separarea acestuia de substanțele balast prin agitare și centrifugare cu acetonă. Acidul nicotinic separat reacționează cu o soluție sulfocianbromică în prezența anilinei, dînd un derivat al aldehidei glutaconice, colorat în galben, care se fotometrează prin filtru $s = 430$ mμ.
Pentru stabilirea valorii reale a intensității coloratiei datorite vitaminei PP se efectuează două corecții: a reactivilor utilizați și a substanțelor organice care au fost extrase o dată cu acidul nicotinic cu acetonă. Paralel, în condiții absolut identice, se execută determinarea la o soluție-standard de acid nicotinic etalon, cu o concentrație de 1 mg/ml.
Calculul cantității de acid nicotinic din proba de cercetat se efectuează raportînd extincția probei la cea a etalonului.
Metoda microbiologică recomandată de forul internațional se bazează pe faptul că acidul nicotinic este necesar dezvoltării microorganismului test *Lactobacillus plantarum* ATCC 8 014, cunoscut sub numele de *Lactobacillus arabinosus* 17—5. Acesta se inoculează în tuburi conținînd un mediu de bază la care se adaugă cantități variabile din soluția de cercetat, pregătită din probă.
După incubare se menține proba la temperatura de 37°C, timp de 72 de ore, și se determină aciditatea produsă în fiecare tub pe cale alcalimetrică cu o soluție NaOH *n*/10. Pentru calcularea cantității de acid nicotinic se prepară în paralel o serie de tuburi cu mediul de bază, în care se adaugă cantități variabile dintr-o soluție-etalon de acid nicotinic cu concentrația de 0,1 γ/ml.
Prin interpolare pe curba-etalon stabilită (fig. 1), se determină cantitatea de acid nicotinic din probă.

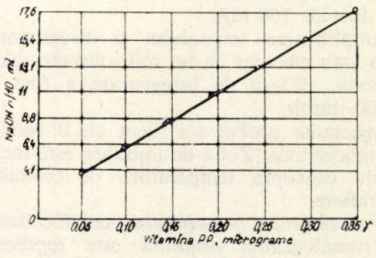


Fig. 1. Curba-etalon a vitaminei PP, stabilită prin metoda microbiologică.

În tabela 1 se prezintă rezultatele obținute pe cele două probe prin metodele enunțate.

Tabela 1

Mg VITAMINĂ PP LA 1 000 g PRODUS USCAT

Produsul de analizat	Metoda fizico-chimică	Metoda microbiologică
Făină de grîu	27,87	27,98
Boabe de grîu	63,87	54,86

Discuții

Examinînd rezultatele din tabela 1 se observă că cele două metode dau rezultate sensibil egale la determinarea vitaminei PP din făină de grîu.
În cazul boabelor de grîu, rezultatele sînt diferite, metoda fotometrică dînd rezultate cu circa 15% mai mari. Acest fapt se explică datorită prezenței substanțelor organice din straturile superioare ale bobului de grîu, care au fost extrase o dată cu acidul nicotinic și care interferează cu bromcianul, mărind intensitatea coloratiei probei.
Determinările prin metoda microbiologică au dat rezultate foarte apropiate, aceasta fiind selectivă și foarte sensibilă.

Concluzii

S-a determinat conținutul vitaminei PP al făinii și boabelor de grîu după metoda fotometrică și microbiologică. Ambele metode pot fi utilizate în acest scop în cazul făinii albe (72% extracție). Pentru dozarea vitaminei PP din boabele de grîu este de preferat metoda microbiologică, care, deși este mai laborioasă și utilizează reactivi speciali, este mai exactă.

D. Berşadschi şi V. Ştefan: **Detectarea gaz-cromatografică a cantităţilor mici de eter izopropilic în alcool izopropilic**

Pentru detectarea unor cantităţi mici de eter izopropilic în alcool izopropilic s-a folosit tehnica cromatografiei gaz-lichid. Coloana cromatografică constituită din 25% ulei de transformator şi 0,5% glicerină faţă de greutatea de celit-545, utilizată ca suport, a fost montată într-o etuvă termostatată la 82°C. În etuvă se găsesc şi camerele celulei de conductibilitate termică, asociată la o punte Wheatstone. Celula de conductibilitate termică cît şi celula de comparaţie constau dintr-o sîrmă de wolfram de 24 W, cu rezistenţa de 46 ohmi. Curentul de punte continuu a fost de 160 mA.

Amplificarea semnalului şi înregistrarea sa s-au efectuat cu un milivoltmetru electronic. Viteza de înregistrare a fost de 200 mm/h.

Injectarea probei s-a făcut cu o seringă hipodermică. Zona de injectare este încălzită deasupra temperaturii de cromatografiere.

S-a obţinut o separare satisfăcătoare. Cromatograma obţinută este reprezentată în figura 1. Se constată o eluţie puţin

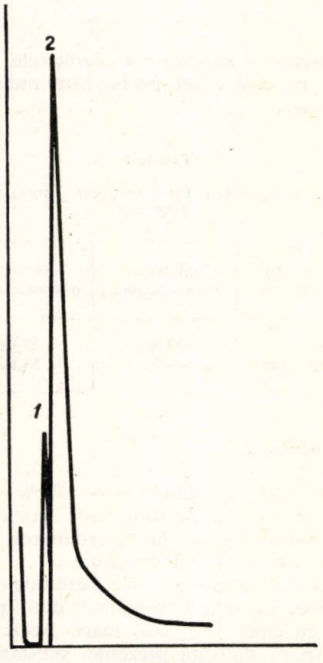


Fig. 1:
1 — eter izopropilic; *2* — alcool izopropilic.

întîrziată, evidenţiată de asimetria cu front drept a vîrfului de eluţie.

Întîrzierea se datoreşte variaţiei coeficientului de repartiţie cu concentraţia din faza mobilă, în sensul unei descreşteri a repartiţiei în această fază. Asimetria determinată de neliniaritatea izotermei de distribuţie este un factor care poate duce la erori în cazul determinării cantitative. Pentru minimalizarea acestui efect, calculul se efectuează prin metoda normării interne, eroarea repartizîndu-se în ambele părţi atît asupra suprafeţei sumă (100%), cît şi asupra suprafeţelor parţiale. De asemenea, dacă este cazul, se deplasează nivelul de referinţă sau se prelungeşte pînă la bază dreapta de eluţie proporţional la toţi componenţii, neglijîndu-se în acest fel cozile.

S-a calculat numărul de talere teoretice pentru cei doi componenţi ai amestecului, cu ajutorul formulei:

$$N = 8 \cdot \ln 2 \cdot \frac{t_r^2}{b_{1/2}^2}$$

în care:

t_r este timpul de reţinere;

$b_{1/2}$ — lăţimea vîrfului cromatografic la jumătate din înălţimea sa.

N a mai fost calculat şi cu alte relaţii indicate în literatura de specialitate, însă s-au obţinut valori necorespunzătoare (mai mici). Astfel, de exemplu, calculîndu-se N cu relaţia:

$$N = 16 \frac{V^2}{B} \cdot 2$$

în care:

V este volumul de reţinere — luat liniar pe bază;

B — baza vîrfului de eluţie,

s-au obţinut următoarele valori:

$$N_{\text{eter}} = 86{,}4; \quad N_{\text{alcool}} = 12,$$

faţă de 138,5 şi 50, calculate cu prima relaţie. Şi aceste ultime valori sînt mici. Pe cromatogramă se observă şi o întrepătrundere a curbelor de eluţie, care, fiind însă redusă, nu influenţează sensibil rezultatul analizei.

1. Kaiser, R. Gas-Chromatographie, Leipzig, Akad. Verlag, 1962.
2. Keulemans, A. I. M. Gas-Chromatography, New York, Reinhold Publishing Corp., 1960.
3. Geza, S. Theoretische Grundlagen der Gas-Chromatographie, Berlin, 1960.

A. Pavel: **Influenţa dimensiunii particulelor solide asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat**

Pentru a explica influenţa dimensiunii particulelor solide asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat, au fost folosite atît datele experimentale obţinute de către autor pe o instalaţie de laborator cu fluidizare continuă în regim staţionar [1], cît şi datele experimentale obţinute de alţi cercetători [2]. În figurile 1 şi 2 sînt date, în coordonate logaritmice Nu—Re şi pentru o valoare practic constantă a indicelui de similitudine d_e/H (în care d_e este diametrul echivalent al particulelor solide; H — înălţimea iniţială — în stare de repaus — a stratului) rezultatele experienţelor făcute cu nisip cuarţos ($\gamma_p = 2\,360$ kgf/m^3).

După cum rezultă din figurile 1 şi 2, pentru o valoare constantă a vitezei agentului de fluidizare, numărul Nusselt, Nu, creşte cu mărirea diametrului particulelor solide (datorită creşterii numărului Reynolds, Re), ceea ce înseamnă că intensitatea schimbului de căldură creşte. Acest fenomen, caracteristic pentru stratul fluidizat, este reversibil şi nu se întîlneşte în cazul schimbului de căldură între particule separate sau în strat fix.

Reducerea coeficientului de schimb de căldură cu scăderea dimensiunii particulelor solide a fost explicată de unii autori [3]

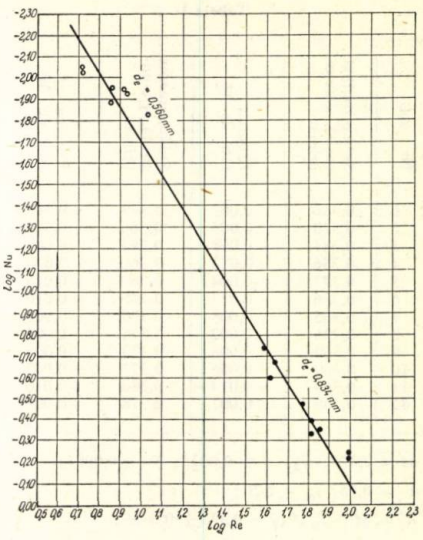


Fig. 1. Nisip cuarţos (nisip de Văleni) o — date conform[1] pentru $\frac{d_e}{H} = 0{,}0093$; • — date conform[3] pentru $\frac{d_e}{H} = 0.0104$.

prin tendinţa spre agregare a particulelor de dimensiuni mici, ceea ce contribuie la scăderea suprafeţei de schimb de căldură. Fără îndoială, aceasta este una dintre cauzele fenomenului observat, dar nu este cauza principală.

Scăderea coeficientului de schimb de căldură se accentuează cu scăderea dimensiunii particulelor solide şi invers, creşterea aceluiaşi coeficient cu creşterea dimensiunilor particulelor solide se datoreşte, în principal, particularităţilor mecanismului de fluidizare a stratului. Mişcarea relativă a mediului gazos şi a particulelor solide în stratul fluidizat este diferită, după cum particulele solide sînt de dimensiuni mici sau de dimensiuni mari.

În condiţiile stratului fluidizat, pentru viteze mici ale agentului de fluidizare se observă o slabă mişcare a particulelor solide. Cu creşterea vitezei, însă, mişcarea particulelor în strat capătă un caracter complicat şi devine din ce în ce mai intensă. Deasupra stratului fluidizat se formează un nor de particule (antrenate din strat de către agentul de fluidizare), iar suprafaţa sa se aseamănă cu suprafaţa unui lichid prin care barbotează gaze. În momentul cînd viteza agentului de fluidizare atinge valoarea corespunzătoare vitezei de fluidizare maxime admisibile [4] stratul fluidizat se distruge.

Caracterul complicat al mişcării particulelor solide în strat fluidizat se datoreşte distribuţiei neuniforme a vitezelor în direcţia de curgere a mediului gazos, ceea ce dă naştere la componente orizontale şi, în acest fel, duce la apariţia de curenţi turbionari în strat.

În cazul dimensiunilor mici, particulele solide fiind uşor antrenate de curenţii turbionari, viteza relativă dintre particule şi mediul gazos se reduce şi, în consecinţă, coeficientul de schimb de căldură scade.

În cazul dimensiunilor mari, în strat se observă tendinţa pronunţată a particulelor solide spre o mişcare independentă, antrenarea lor de către curenţii turbionari

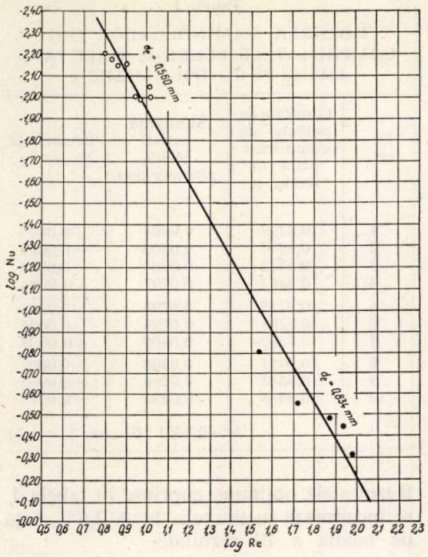


Fig. 2. Nisip cuarţos (nisip de Văleni): o — date conform[1] pentru $\frac{d_e}{H} = 0{,}014$; • — date conform[2] pentru $\frac{d_e}{H} = 0{,}0139$.

făcîndu-se mai greu. În acest fel viteza relativă dintre particule şi mediul gazos creşte şi, în consecinţă, creşte şi coeficientul de schimb de căldură.

1. Pavel, A. Contribuţii la studiul schimbului de căldură între particule solide şi în mediu gazos în strat fluidizat. În: Buletinul I.P.G.G., IX, Bucureşti, 1964, p. 143–162.
2. Şarlovskaia, M. S. Konvektivnii teploobmen v kipiaşcem cloe. Kand. diss. Sib. otd. AN SSSR, 1958.
3. Şahova, N. A. Issledovanie teploobmena v psevdoojijennih sistemah. Kand. diss. MIHM, Moskva, 1954.
4. Pavel, A. Asupra unor probleme de hidrodinamică a stratului fluidizat. În: Buletinul I.P.G.G., XIII, Bucureşti, 1965, p. 75–107.

G. Coşoveanu: **Dozarea fosfaţilor în apa cazanelor de abur**

Rolul fosfatului trisodic adăugat în rezervorul de apă, care conţine apă dedurizată, este de a completa dedurizarea şi de a înlătura astfel formarea depozitelor mai mult sau mai puţin aderente la pereţii metalici. Conform normelor de exploatare, această cantitate de fosfat în cazane trebuie să fie cuprinsă între 15 şi 30 mg PO_4^{3-}/l.

Pentru dozarea ionilor PO_4^{3-} se utilizează curent o metodă colorimetrică bazată pe formarea unui complex fosfomolibdenic, care este redus cu staniu metalic [1], sau clorură stanoasă [2,3,4].

Inconvenientul acestei metode este că la concentraţii mai mari de 5 mg P_2O_5/l coloraţia rămîne constantă, iar aprecierile coloraţiilor pentru concentraţii de 1–5 mg P_2O_5/l se fac vizual, comparativ cu etaloane.

Avînd în vedere aceste considerente, s-a aplicat o metodă de dozare, bazată tot pe obţinerea complexului fosfomolibdenic, însă reducerea la albastru de molibdenil s-a făcut cu sulfit de sodiu şi hidrochinonă[5,6], iar citirea coloraţiei s-a efectuat cu fotometrul Pulfrich.

Reactivii

1. Soluţie de molibdat de amoniu 5%: 2,5 g molibdat de amoniu se dizolvă în 30 ml apă distilată. Soluţia rezultată se filtrează la nevoie şi se adaugă 7,5 ml acid sulfuric concentrat p.a., iar după răcire se completează cu apă distilată la 50 ml.

2. Soluţie de sulfit de sodiu 20% proaspăt preparată.

3. Soluţie de hidrochinonă 0,5%, la care se adaugă o picătură acid sulfuric. Soluţia nu se mai utilizează dacă culoarea ei devine brună.

4. Soluţie-etalon: 0,2455 g K_2HPO_4 se dizolvă în 100 ml apă distilată în balon cotat (1 ml soluţie = 1 mg P_2O_5). Se diluează 1 ml din această soluţie la 100 ml cu apă distilată (1 ml = 0,01 mg P_2O_5). Cu această din urmă soluţie se efectuează scara-etalon.

Scara-etalon

În şase eprubete se introduc 1, 2, 3, 5, 6 şi 10 ml soluţie-etalon (corespunzînd la 10, 20, 30, 50, 60 şi 100 γ P_2O_5), după care se adaugă 2 ml soluţie de molibdat de amoniu, 1 ml soluţie de sulfit de sodiu şi 1 ml soluţie de hidrochinonă. Eprubetele se agită şi se lasă în repaus 20 min, după

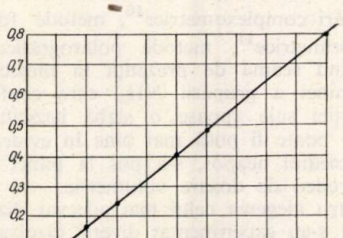


Fig. 1. Diagrama reprezintă un amestec format din:
1 — *o*-clorfenol; *2* — fenol; *3* — 2,4-diclorfenol; *4* — *p*-crezol; *5* — 2,4,6-triclorfenol.

care se face citirea extincţiilor la fotometrul Pulfrich, în cuvă de 2 cm grosime şi cu filtru S_{61} (610 mμ). Extincţiile citite se înscriu pe o diagramă (fig. 1).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1–10 ml apă de cazan filtrată şi se completează volumul la 10 ml cu apă distilată. Se adaugă reactivii, aşa cum s-a arătat la întocmirea scării-etalon, şi după 20 de min se face citirea la fotometru.

Calculul

Extincţiei citite la fotometru îi corespunde pe diagramă o cantitate de P_2O_5, exprimată în γ. (Pentru a exprima în PO_4^{3-}, rezultatul obţinut se înmulţeşte cu 1,34.) Pentru simplificare, este mai bine să se calculeze factorul de pantă A, care este raportul dintre concentraţie şi extincţie. În acest caz calculul devine:

$$\text{mg } P_2O_5/\text{l} = \frac{E \cdot A \cdot 1\,000}{V \cdot 1\,000} = \frac{E \cdot A}{V}$$

în care:

E este extincţia probei luate în lucru;
A — factorul de pantă;
V — volumul din probă luat în lucru.

Sensibilitatea metodei este de 10^{-5}(10 γ), iar eroarea de ± 5%.

Pentru apele cu un conţinut prea mic sau prea mare de fosfaţi, se efectuează în prealabil o concentrare sau o diluare.

Acidul silicic în cantitate prea mare poate deranja determinarea fosfaţilor, astfel că trebuie înlăturat în prealabil.

Metoda permite determinarea unor cantităţi între 1 şi 100 mg PO_4^{3-}/l.

1. * * * Călăuza pentru tratarea şi controlul apei la cazanele de abur, Bucureşti, I.D.T., 1959.
2. Blok, N. I. Analiza chimică calitativă, Bucureşti, Editura tehnică, 1955, p. 408.
3. Alexeevski, E. V., Golţ, R. K. şi Musakin, A. P. Analiza cantitativă. Bucureşti, Editura tehnică, 1955, p. 447.
4. * * * Lucrări practice de igienă generală şi comunală, Bucureşti, Editura medicală, 1957, p. 398.
5. Popa, I. Lucrări practice de toxicologie. Bucureşti, I.M.F., 1959, p. 51.
6. Jacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, New York, 1949, p. 347.

Fabrica de mase plastice — Bucureşti

I. A. German şi N. Ciot: **Metodă de analiză prin cromatografie de gaze a unor clorfenoli**

Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic este un ierbicid apreciat. Ca produs intermediar pentru fabricarea acestui ierbicid se utilizează 2,4-diclorfenolul obţinut la rîndul său prin clorurarea fenolului. La o clorurare insuficientă se obţin *o*-clorfenol şi *p*-clorfenol alături de 2,4-diclorfenol, iar la o clorurare excesivă se obţin 2,4,6-triclorfenol alături de 2,4-diclorfenol. Conducerea corectă a procesului de clorurare are mare importanţă deoarece acidul 2,4,6-triclorfenoxiacetic (obţinut din 2,4,6-triclorfenol) este inactiv din punct de vedere biologic, avînd o acţiune ierbicidă nulă, în timp ce acizii monoclorfenoxiacetici (obţinuţi din monoclorfenoli) au o acţiune ierbicidă mai slabă în comparaţie cu acidul 2,4-diclorfenoxiacetic.

Metoda de analiză prin cromatografie de gaze dă indicaţii precise asupra compoziţiei amestecului de clorfenoli.

Modul de lucru

Aparatura folosită este un cromatograf de gaze de construcţie proprie, cu catarometru.

Coloana cromatografică este confecţionată din tub de cupru şi are următoarele dimensiuni: lungimea de 60 cm şi diametrul de 5,5 mm.

Umplutura coloanei este formată din celit-545, de granulaţie 0,1–0,2 mm, impregnat cu dinonilftalat B.D.H., în proporţie de 20% gr. Temperatura de lucru este de 135°C la coloană şi celulele de conductibilitate şi de ~200°C la capul de injectare a probelor.

Drept gaz portant se utilizează hidrogenul cu o presiune de intrare de 0,4 kgf/cm² şi un debit de aproximativ 50 cm³/min. Probele tehnice de fenol clorurat conţin în concentraţie variabilă (funcţie de gradul de clorurare) 2,4-diclorfenol (com-

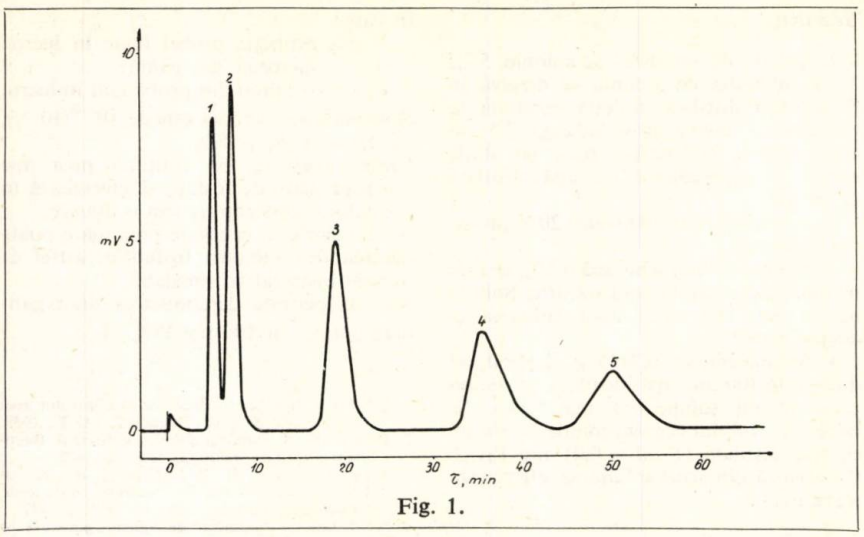


Fig. 1.

ponentul principal), fenol, *o*-clorfenol, *p*-clorfenol şi 2,4,6-triclorfenol.

După cum se vede din figura 1 separarea între componenţi este bună. Cromatograma reprezintă un amestec sintetic format din: *o*-clorfenol, fenol, 2-4-diclorfenol, *p*-clorfenol şi 2,4,6-triclorfenol. Lucrînd în condiţiile menţionate, componenţii au timpii de retenţie arătaţi în tabela 1.

Tabela 1

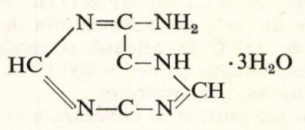
Component	Timp de retenţie, min
o-Clorfenol	5
Fenol	7,5
2,4-Diclorfenol	19
p-Clorfenol	36
2,4,6-Triclorfenol	50,5

Durata unei analize complete este de 60 min. Suprafeţele înregistrate cromatografic pentru fiecare component în parte nu sînt strict proporţionale cu concentraţiile. Dacă se utilizează însă factori de corecţie obţinuţi pe baza unor amestecuri-etalon, cu care se multiplică aceste suprafeţe, rezultatele unei astfel de analize sînt bune. Erorile în acest caz se încadrează în limitele admise în cromatografie (sub 3% eroare relativă).

Combinatul chimic — Borzeşti

D. Popescu, I. Ionescu-Solomon şi M. Vaeni: **Dozarea 6-aminopurinei din comprimatele Leuco-4**

Produsul Leuco-4, sinonim cu Adenină şi Vitamina B4, este un factor antiagranulocitar şi de echilibru leucocitar. Din punct de vedere chimic, este 6-aminopurină, cu formula:



Masă moleculară/substanţă anhidră = 135,13
Masă moleculară/substanţă cu $3H_2O$ = 189,17

Este o bază slabă, dar formează cu acizii tari săruri stabile[1,2,3,4].

Literatura de specialitate citează pentru 6-aminopurină, ca atare sau asociată, diferite metode de determinare cantitativă, dintre care citäm:

Determinări în luminiscenţă şi fluorescenţă[5,15,18], metode cromatografice[6,7,8,12,13,14], metode spectrofotometrice[17,19], metode colorimetrice[9], determinări complexometrice[10], metode fotocolorimetrice[11], metode polarografice[16].

Ţinînd seamă de prezenţa în molecula adeninei a grupării NH_2, care conferă soluţiei sale apoase o slabă bazicitate, care poate fi pusă mai bine în evidenţă în mediul neapos, s-a pus la punct un procedeu de dozare volumetric.

Pentru alegerea celui mai adecvat dizolvant s-au experimentat diverşi dizolvanţi organici; rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu acidul acetic anhidru.

Pentru alegerea indicatorului vizual s-au experimentat, de asemenea, diverşi indicatori; în condiţiile noastre de lucru, indicatorii Tropeolină 00 şi acidul difenilaminoazobenzen-*m*-sulfonic sînt cei mai adecvaţi. Virajul acestora este net de la galben la roşu-violet.

Ca titrant s-a folosit acidul percloric 0,1 *n*, în dioxan sau în acid acetic anhidru. Metoda astfel stabilită pe substanţa ca atare s-a aplicat apoi la dozarea 6-aminopurinei din comprimatele Leuco-4, care conţin 0,03 g substanţă activă pe comprimat.

Reactivii necesari

Acid acetic anhidru R soluţie 0,1 *n* de acid percloric în dioxan sau în acid acetic anhidru, Tropeolină 00 sol. 0,20% în acid acetic anhidru, Acid difenilaminoazobenzen-*m*-sulfonic sol. 0,10% în dioxan.

Modul de lucru

Se stabileşte greutatea medie a unui comprimat. Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitatea de pulbere de comprimate echivalentă cu circa 0,10 g 6-aminopurină. Se adaugă 50–60 ml acid acetic anhidru şi se agită 5 min. Se titrează cu acid percloric în prezenţa indicatorului de la galben la roşu-violet.

1 ml acid percloric 0,1 *M* corespunde la 0,013513 g 6-aminopurină anhidră sau 0,018917 g 6-aminopurină·$3H_2O$.

Tabela 1

DOZAREA 6-AMINOPURINEI DIN COMPRIMATELE LEUCO-4; GREUTATE MEDIE PE COMPR. = 0,2415 g

Nr. crt.	Cantitate de pulbere de comprimat luată în lucru, g	Substanţă activă găsită, g/comprimat	Eroare faţă de medie
1	0,8792	0,0304	+0,0003
2	0,8897	0,0303	+0,0002
3	0,8722	0,0304	+0,0003
4	0,8467	0,0297	−0,0004
5	0,8215	0,0296	−0,0005
6	0,8281	0,0296	−0,0005
7	0,8599	0,0309	+0,0008
8	0,9951	0,0308	+0,0007
9	0,8845	0,0296	−0,0005
10	0,8838	0,0296	−0,0005

M=0,0301 Eroare, % = ±2,6

Rezultatele obţinute, cuprinse în tabela 1, se încadrează în limitele de ± 2,6%, faţă de media a 10 rezultate.

Discuţii

Din experimentările efectuate cu diverşi dizolvanţi neaposi, în vederea accentuării bazicităţii 6-aminopurinei, imprimată acesteia de gruparea $-NH_2$ de la carbonul din poziţia 6, a rezultat că, dintre aceştia, numai cu acidul acetic anhidru s-a putut obţine un viraj clar, acesta fiind totodată şi un bun dizolvant al 6-aminopurinei. S-a urmărit stabilirea unei metode directe de dozare, pentru a evita extracţia prealabilă a 6-aminopurinei, operaţie laborioasă care constituie şi o sursă posibilă de erori. Procedeul propus a fost verificat comparativ, potenţiometric, folosind sistemul de electrozi platină-calomel. Concordanţa virajului indicatorilor propuşi cu saltul de potenţial la punctul de echivalenţă a demonstrat că aceştia pot fi folosiţi în bune condiţii.

1. * * * În: Index Merck 22, 1961.
2. Negwer, M. Chimie organică, medicamente şi sinonime, p. 22–23.
3. Grignard, G., Dupont, C. şi Locquin, R. Paris, **23**, p. 47 şi 48 A.
4. Neniţescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, Bucureşti, II, 1963, p. 762.
5. Langwoth, J. W. În: Biochem J., **84**, 1962, p. 104–105.
6. Lettre, H. şi Hubert, I. În: Ann., **656**, 1962, p. 158–162.
7. Clark, M. şi Kalckar, H. M. În: The chemical Society, **1029**, p. 209.
8. Iaurada, Y., Ezawa, K., Koaze, Y. şi Hara, T. În: Agr. biol. chem. (Tokio), **26**, 1962, p. 648–654.
9. Davis, J. R. şi Moriss, R. N. În: Anal. Biochem, **5**, 1963, p. 64–69.
10. Weisburger, J. H., Granthom, P. H. şi Weisburger, E. K. În: Biochem. Pharmacol. **12**, 1963, p. 179–191.
11. Popa, L. În: Studii şi cercetări biochimice, **4**, 1961, p. 123–128.
12. Knypl, I. S. şi Antoszevscki, R. În: Anal. Chim. Acta, **22**, 1960, p. 297–298.
13. Woodhouse, D. L. În: Nature, **192**, 1961, p. 336–338.
14. Aras, A., Becker, M. şi Hass, G. M. În: Lab. Invest. (Chicago), **11**, 1962, p. 65–69.
15. Agroskin, L. S., Korolev, N. V., Kulaev, I. S. şi Pomoskrikova, N. H. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **136**, 1961, p. 226–229.
16. Palacek, E. În: Chem. Svesti, **14**, 1960, p. 798–806.
17. Evreinova, T. N. şi Agroskin, L. S. În: Nauk Dokladî Vîsşih Şkoli Biol. Nauk, **3**, 1960, p. 170–174.
18. Udenfriend, S. şi Zoltzman, P. În: Anal. Biochem, **3**, 1962, p. 49–59.
19. Komkova, A. I. şi Rogozkin, V. A. În: Vop. Med. Him., 7, 1961, p. 504–512.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

Noutăți tehnico-științifice

O analiză recentă cu privire la principalele teme de cercetare abordate pe plan mondial în domeniul chimiei minerale, precum și cerințele altor ramuri ale științei și tehnicii cu privire la obținerea de noi materiale anorganice ce condiționează dezvoltarea acestora duc la evidențierea principalelor probleme ale chimiei și tehnologiei anorganice moderne.

Dezvoltarea spectaculoasă pe care au cunoscut-o în ultimele decenii cercetarea și producția de polimeri a permis o largă utilizare a acestora în multe domenii ale industriei, în construcții, în agricultură, în transporturi și în producția de bunuri de consum, dar proprietățile mecanice ale acestora, rezistența la căldură, precum și alte proprietăți chimice ale polimerilor organici nu au putut acoperi în total cerințele actuale ale științelor moderne. În ultimul timp o serie de ipoteze științifice deosebit de valoroase nu au putut fi aplicate sau chiar experimentate din lipsa unor materiale corespunzătoare temperaturilor înalte sau foarte joase, a unor presiuni foarte mari, sau a altor condiții la care acestea trebuie supuse. Materiale cu parametri ridicați sînt solicitate în tehnologia nucleară, electronică, în propulsia cu reacție, în industria chimică etc. Într-o situație similară se află și materialele supraconductoare. În prezent, nedispunîndu-se de materiale corespunzătoare, nu se poate trece la fabricarea de electromagneți de mare putere, cu dimensiuni reduse. Pînă acum, materialele descoperite au o conductibilitate excepțională numai la temperatura de fierbere a heliului lichid. Cercetările în acest domeniu sînt axate pe găsirea unor materiale cu proprietăți similare la temperaturi mai ridicate.

Echipamentul aeronautic și aerospațial necesită materiale noi al căror raport dintre rezistențele mecanice și greutatea specifică să fie cît mai mare la temperaturi ridicate. Vechile aliaje ale aluminiului și magneziului sînt completate în prezent de aliajele titanului, iar cercetările actuale sînt axate pe noile posibilități pe care le oferă aliajele beriliului. De asemenea, în aceleași scopuri s-au extins cercetările fundamentale asupra aliajelor molibdenului, wolframului, niobiului, tantalului și reniului. Utilizarea unor asemenea materiale sensibile la acțiunea corosivă a gazelor fierbinți implică găsirea unor alte materiale de protecție stabile la coroziunea la temperaturi înalte și ușor aplicabile pe metale. În acest domeniu cercetările axate pe obținerea de noi cermeturi (pulberi asociate de metale și de oxizi, carburi și nitruri) par să ducă la rezultate interesante. Necesitatea elaborării unor materiale noi se resimte din ce în ce mai mult în toate domeniile științei și tehnicii. Căile noi de elaborare a acestora sînt axate pe cercetarea structurii compușilor chimici solizi cu ajutorul electronicii cuantice în vederea dirijării sintezelor pentru obținerea de materiale cu proprietăți determinate în prealabil.

În domeniul sintezei semiconductoarelor și a materialelor necesare electronicii este necesară obținerea de substanțe ultrapure, în aceste condiții apărînd importante modificări ale proprietăților substanțelor.

Deși în acest domeniu s-au făcut progrese importante în ultimul timp, exigențele actuale în ceea ce privește puritatea, și care ajung uneori la admiterea unui singur atom străin la zece miliarde de atomi, implică elaborarea unor noi metode de purificare și separare a substanțelor.

În ultimii ani a apărut o nouă ramură a chimiei, chimia stării solide, care se ocupă cu studiul proprietăților chimice ale solidelor și care împreună cu fizica stării solide se ocupă de elaborarea de materiale cu proprietăți predeterminate, legate de natura și repartizarea impurităților în rețeaua cristalină a substanței. Una dintre problemele principale ale chimiei stării solide o constituie cercetarea formării de complecși solizi, precum și efectul impurităților în cristale asupra reacțiilor chimice în fază solidă.

Un alt domeniu de cercetare actual și de perspectivă îl constituie dezvoltarea aspectelor chimice ale producției energetice și rezolvarea problemelor chimiei temperaturilor înalte.

Utilizarea energiei termonucleare va produce enorme cantități de gaze reziduale la temperaturi înalte (de ordinul miilor sau al zecilor de mii de grade), o așa-numită plasmă de joasă temperatură care va putea fi utilizată la descompunerea în condiții economice a compușilor chimici în elemente. În acest mod apa și bioxidul de carbon vor deveni materii prime de bază pentru obținerea hidrogenului, oxigenului, carbonului și oxidului de carbon, care vor deveni la rîndul lor produsele de pornire pentru realizarea de combustibili sintetici pentru motoare cu combustie internă, pentru pilele cu combustibil, pentru obținerea de polimeri etc.

Chimia temperaturilor și presiunilor înalte va cunoaște în viitorul apropiat un larg cîmp de desfășurare a cercetărilor. Se vor studia proprietățile termodinamice ale substanțelor în condiții extreme de puritate, presiune și temperatură.

De asemenea se vor intensifica cercetările axate pe legătura dintre structură și proprietăți, în vederea găsirii unor explicații științifice cu privire la proprietățile fizice ale compușilor anorganici, în funcție de structura acestora. Este probabil că în urma unor studii mai aprofundate asupra structurii moleculelor substanțelor anorganice se va trece la studierea acțiunii fiziologice a acestor substanțe, stabilind rolul pe care îl dețin atomii acestora în acțiunea enzimelor, a vitaminelor și a altor compuși biologic activi.

În tehnologia chimică modernă se manifestă, de asemenea, o serie de tendințe noi corespunzătoare stadiului actual al științelor și tehnicii în general. Aceste tendințe se pot rezuma la folosirea de parametri-limită, adică temperaturi și presiuni joase sau foarte joase, sau înalte sau foarte înalte, viteze de curgere ridicate, sinteze de produse pure sau ultrapure etc.

Tehnologia chimică modernă pune problema utilizării multilaterale maximale a materiilor prime și a energiei, realizînd cooperarea și integrarea diverselor instalații, evitînd contaminarea aerului și a apei, deșeuri nevalorificabile etc.

Introducerea pe scară din ce în ce mai largă a automatizării în tehnologia chimică duce în mod evident la o creștere a productivității muncii, la o folosire mai completă a capacității de producție, la obținerea unor produse de calitate constantă; dar automatizarea mai prezintă în industria chimică și un alt avantaj și mai important: instalațiile moderne de automatizare permit recepționarea și prelucrarea rapidă a unui număr de informații mult mai mare decît cel pe care îl poate recepționa și prelucra în același interval de timp omul. În această situație, cu ajutorul instalațiilor moderne de automatizare, industria chimică va aborda tehnologii în care vitezele de reacție pot fi mult mai mari decît cele din tehnologiile obișnuite, apropiindu-se de cele de detonație, de explozie etc.

Una dintre problemele cele mai acute ale industriei chimice moderne constă din punerea la punct a unor metode care să permită transpunerea rapidă în condiții industriale a rezultatelor obținute în laborator. În acest scop se vor extinde cercetările în domeniul hidrodinamicii fizico-chimice cu privire la influența mișcării fluidelor în timpul proceselor chimice. În mod deosebit se vor aprofunda studiile cu privire la transferul de căldură și de masă în curgerea turbulentă. Pentru extinderea și perfecționarea procedeelor de extracție, de absorbție, de distilare fracționată și în pat fluidizat este necesară rezolvarea unor probleme cu privire la hidrodinamica curgerii a două faze.

În ultimele decenii industria de biosinteză a cunoscut o evoluție foarte interesantă mai ales în ceea ce privește profilul ei. Axată de secole pe obținerea de produse alimentare folosind ca mediu de cultură pentru dezvoltarea microorganismelor materii prime vegetale sau animale, industria de biosinteză se limita la un număr relativ redus de produse organice, ca alcooli (etanol, butanol), cetone și acizi organici inferiori. În ultimele două decenii, industria de biosinteză, o dată cu apariția antibioticelor, și-a schimbat în mod brusc profilul, abandonînd în mare măsură vechile produse în favoarea sintezei organice și îndeosebi a celei petrochimice, care le realizează în condiții mult mai economice, și intrînd într-un domeniu nou, care a adus o foarte importantă contribuție omenirii salvînd zeci de milioane de vieți. Începînd cu penicilina și trecînd ulterior la antibiotice cu spectru mai larg de acțiune, industria de biosinteză contribuie în prezent la fabricarea hormonilor steroizi, a unor înlocuitori de sînge și a unor vitamine (B_2, B_{12}), devenind astfel una dintre ramurile importante ale industriei de medicamente moderne. Și în această situație trebuie menționat faptul că industria de biosinteză a recurs tot la materii prime naturale de origine vegetală sau animală ca mediu de cultură. În ultimii doi ani, însă, se constată o tendință bruscă de extindere a profilului industriei de biosinteză în sensul interesului deosebit pe care îl acordă acestei ramuri industria de prelucrare a țițeiului. Această lărgire a profilului se reflectă și în faptul că pentru prima dată s-a trecut la folosirea de materii prime minerale (hidrocarburi parafinice) ca mediu de cultură. Cercetările inițiale, determinate de necesitatea deparafinării motorinelor în vederea îmbunătățirii calității acestora, au dus la concluzia că microorganismele ce se dezvoltă pe seama acestora constituie o drojdie deosebit de valoroasă din punct de vedere nutritiv pentru animale. În lipsa mondială de proteine care se întrevede a se resimți din ce în ce mai mult în următoarele decenii, noile zăcăminte de țițeiuri parafinoase recent descoperite vor constitui o prețioasă bază de materii prime.

Din punct de vedere tehnologic industria de biosinteză a realizat progrese relativ reduse, cu toate eforturile depuse pentru perfecționarea tehnologiilor de fermentație. În acest sens trebuie menționat faptul că procedeele de fermentație continue ce au fost experimentate la obținerea unui mare număr de produse nu s-au dovedit economice și ca atare nu au fost aplicate decît la fabricarea berei și a drojdiei de bere. Astfel, cercetările legate de obținerea sorbozei din sorbită prin fermentație continuă au dus la concluzia că, deși procedeul de fermentație continuă apare mai economic, mai ales în ceea ce privește investiția, faptul că randamentele obținute sînt mai reduse decît în cazul procesului discontinuu a făcut ca procedeul continuu să nu cunoască o industrializare largă.

Într-o situație similară se află și producția acidului gluconic din glucoză, precum și cea a acidului lactic. În procesele continue apar dificultăți în ceea ce privește aerarea, datorită modificării formei masei miceliene care nu pot fi rezolvate decît în instalații corespunzătoare de mărimi succesive.

Cercetările legate de obținerea prin proces continuu a penicilinei au dus la obținerea unor concentrații prea mici de penicilină în filtrat, pentru ca aceste procedee să poată fi industrializate.

Numai procesele de fermentație cu ciclu scurt de dezvoltare a microorganismelor pot prezenta interes în fază continuă. În acest sens se pot menționa procesele continue de trecere a pregnadienei în pregnatrienă cu ajutorul unei tulpini de *Streptomices affinis*, precum și 11-α-hidroxilarea progesteronei cu ajutorul unei tulpini de *Rhizopus nigricans*. O tendință nouă manifestată pe scară industrială este realizarea de produse noi printr-o strînsă colaborare dintre biosinteză și sinteza chimică propriu-zisă. Această tendință se manifestă în industria de medicamente unde în locul vechilor antibiotice, față de care majoritatea microbilor s-au adaptat biologic, au apărut noi antibiotice mult mai active, prin semisinteză. Astfel, în locul penicilinei G, industria de biosinteză a început să producă acid 6-aminopenicilanic, care prin cuplare chimică duce la produse foarte active din punct de vedere terapeutic.

În aceeași situație cefalosporina este prelucrată la acid 7-aminocefalosporanic, care duce prin cuplare chimică la produse foarte interesante din punct de vedere terapeutic. Noile tetracicline se pot obține prin metode similare.

O altă tendință recentă în industria de biosinteză este folosirea microorganismelor la separarea amestecurilor racemice. Un exemplu îl constituie acidul *L*+ glutamic. Prin biosinteză se obține produsul optic activ, în timp ce prin sinteză se obține în condiții economice produsul racemic. Dintre toate procedeele de separare experimentate cel propus de Kyowa apare a fi deosebit de interesant. El constă din obținerea, cu ajutorul unei tulpini de *Pseudomonas cruciviae*, a unor enzime care transformă acidul *L*+ glutamic în acid L_2 pirolidon-5-carboxilic. Cu ajutorul unor enzime obținute din specii de lactobacilli acidul *D*(−)glutamic rămas se racemizează la amestecul de echilibru. Acidul *L* pirolidoncarboxilic este hidrolizat la acid *L*(+)glutamic cu randamente mari. O cooperare similară între procesele chimice și biologice a apărut și în fabricarea *L*-lisinei. Acidul *DL*-tiaminopimelic obținut prin sinteză este decarboxilat la *L*-lisină cu ajutorul unei enzime obținute cu o tulpină de *Bacillus sphaericus*.

Prin perfecționările aduse, separarea electrostatică a cîștigat noi domenii de utilizare. Folosind electrozi rotativi care să electrizeze particulele prin contact direct, procedeul de separare electrostatică permite separarea unui material neconductor de alt material neconductor, datorită constantelor dielectrice diferite ale celor două materiale. În acest sens, prin acest procedeu se pot separa talcul de calcită, sau dintr-un amestec de polimeri sub formă de pulbere cele două componente. Încercările de a separa policlorura de vinil de polietilenă sau polistirenul de rășinile acrilice au dat, de asemenea, bune rezultate. Prin același procedeu se poate reduce la 0,03% conținutul în fier al unei alumine cu un conținut inițial în fier de 1,2%. Instalațiile moderne cu electrozi rotativi duc la debite mari de produse separate, cu un consum relativ redus de energie, în comparație cu alte procedee folosite pînă în prezent.

R. P. Chineză a exportat Japoniei anul trecut circa 800 000 t sare. În anul 1966 importul de sare al Japoniei din R. P. Chineză va depăși 800 000 t. Japonia nu dispune de zăcăminte de sare proprii necesare pentru industria clorului și a sodei.

Pentru dezvoltarea producției de metionină folosită drept component în biostimulatorii destinați hranei animalelor, în Franța producția de metilmercaptan s-a dublat de la 5 000 la 10 000 t/an. Ca materie primă se folosește hidrogenul sulfurat rezultat din purificarea gazelor naturale de la Lacq.

Folosirea de biostimulatori în zootehnie s-a extins foarte mult în ultimii ani, datorită efectului economic pozitiv pe care îl are adaosul de vitamine, hormoni, aminoacizi și antibiotice în hrana păsărilor și animalelor.

Crescătoriile moderne de păsări dispun în prezent de capacități de producție de circa 100 mil. păsări anual pe unitate, în care hrana este pregătită cu ajutorul biostimulatorilor. Ca efect al acestei aplicații hrana necesară pentru obținerea unui kilogram de pasăre vie a scăzut de la 4 la sub 2 kg.

În comparație, pentru un kilogram de vită cornută vie, cantitatea necesară de hrană a scăzut de la 10—12 la 8 kg. Faptul că pentru obținerea unui kilogram de pasăre este necesară în comparație mai puțină hrană și că timpul în care se obține este cel mai scurt (9—10 săptămîni pentru a obține o pasăre de 2 kg), acestea vor constitui în viitorul apropiat sursa cea mai importantă și cea mai economică de proteine.

Pentru asigurarea unor nuanțe uniforme și constante a lacurilor și vopselelor, precum și a coloranților, în anul trecut au fost introduse în practică calculatoarele electronice. Culorile-etalon sînt analizate cu ajutorul spectrofotometrelor. De asemenea, prin aceeași analiză se controlează proba rezultată din fabricație.

Curbele culorilor rezultate sînt corelate cu ajutorul mașinilor electronice care indică cantitatea și tipul de pigment ce trebuie adăugat pentru aducerea probei analizate la culoarea-etalon.

La Subotica, în R. S. F. Iugoslavia, se va construi o instalație pentru fabricarea superfosfatului triplu cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, prin cooperare cu R.P. Ungară. Construcția uzinei va începe în acest an. Echipamentul va fi livrat de o serie de firme din vestul Europei.

R. P. Ungară va primi, începînd din anul 1969, pe o perioadă de 10 ani, cîte 75 000 t superfosfat triplu/an.

Controlul atmosferei în încăperile de producție

În prezent una dintre tendințele principale în domeniul proiectării instalațiilor chimice și petrochimice constă în amplasarea utilajului tehnologic în aer liber, mai ales la utilajele în care procesele se desfășoară la temperaturi și presiuni înalte și la viteze mari ale reacțiilor.

În afară de factorul economic care determină această tendință, mai trebuie să menționăm atît reducerea termenului de construcție și de montaj cît și avantajele obținute în privința reducerii pericolului de explozie și de incendiu care pot interveni în cursul procesului tehnologic.

Trebuie relevat că condițiile climatice, precum și solicitările impuse utilajului tehnologic nu permit întotdeauna instalarea utilajelor în aer liber. Astfel se pune problema asigurării condițiilor care preîntîmpină gazificarea încăperilor de producție și care permit avertizarea la timp a personalului de deservire despre formarea concentrațiilor explozive de vapori și gaze în atmosferă.

Principalele cauze care determină apariția concentrațiilor explozive de vapori și gaze în încăperile de producție constau în neetanșeitatea utilajului tehnologic din cauza degradării garniturilor, coroziunii aparatelor și conductelor, imperfecțiunii armăturii, scurgerii materiei prime și produselor chimice fabricate, nerespectării regimului tehnologic etc.

La constatarea gazificării încăperilor de producție personalul de deservire respectiv este obligat să ia măsuri urgente pentru lichidarea surselor de gazificare și aerisirea încăperilor de producție.

Destul de frecvent în acest scop se folosește ventilația de rezervă, care trebuie să intre automat în funcțiune, fiind în legătură cu analizatorul de gaze. Un alt procedeu de aerisire constă în instalarea unor canale de exhaustare, a ferestrelor și golurilor pentru aerisirea rapidă și evacuarea vaporilor și gazelor explozive din încăperi. Totuși, aceste măsuri de precauție nu sînt întotdeauna eficiente.

În această privință trebuie relevat că dacă în procesele industriale care se caracterizează printr-un pericol obișnuit de incendiu durata de dezvoltare a incendiului se poate măsura în minute, în cazul industriilor cu pericol de explozie dezvoltarea unui incendiu sau apariția exploziei se produce în fracțiuni de secundă. Cele mai periculoase sînt exploziile cu detonație, caracteristice printr-o mare putere distructivă și care adesea duc la consecințe extrem de grave.

Deși durata proceselor de dezvoltare a exploziilor este extrem de scurtă, totuși în tehnica modernă există procedee pentru localizarea și prevenirea lor. În acest scop au fost create sisteme speciale pentru protecția industriilor, în care pericolul de explozie și incendiu este mare.

Sistemele automate de prevenire a exploziilor se bazează pe principiul semnalării apariției unor concentrații explozive de vapori și gaze explozive în atmosfera încăperilor de producție prin oprirea la timp a alimentării cu materie primă, prin întreruperea surselor de energie, legate de încălzirea utilajului chimic și prin punerea în funcțiune a dispozitivelor de siguranță, care reduc eventualitatea apariției unei explozii. În acest scop se folosește un sistem de protecție, care se bazează pe funcționarea unor aparate semnalizatoare, care determină în mod automat prezența gazelor și vaporilor explozivi în atmosferă, aparate blocate cu instalații speciale de protecție contra incendiilor. În străinătate se aplică cîteva sisteme elaborate pentru oprirea exploziilor în faza lor inițială. Principiul constructiv al acestor sisteme prevede punerea automată în funcțiune a dispozitivelor cu substanțe de localizare a incendiilor și de stingere în atmosferă, înainte de agravarea situației.

De obicei se ia o concentrație de 20% gaze explozive în raport cu limita inferioară de explozivitate a gazului respectiv.

Ca traductor care determină apariția exploziei pot servi analizatoarele de gaze, precum și aparatele care controlează presiunea, temperatura și nivelul mediului. De asemenea, sînt utile semnalizatoare care intră în funcțiune la apariția focului, fumului și a altor factori periculoși.

În industria de materiale plastice, fibre sintetice, cauciuc sintetic, rășini și polimeri, utilizați pentru lacuri și vopsele, asemenea aparate sînt foarte necesare nu numai pentru determinarea la timp a pericolului de explozie, dar și pentru descoperirea gazelor și a vaporilor toxici în atmosfera încăperilor de producție. Astfel, de pildă, la multe întreprinderi ale industriei chimice din S.U.A. se instalează aparate fixe pentru determinarea și semnalizarea concentrațiilor toxice și explozive în aerul încăperilor de producție.

În continuare se redau cîteva dintre cele mai mult folosite analizatoare.

— Analizatorul staționar automat, pentru gaze și vapori explozibili, care se bazează pe arderea unei probe pe un catalizator de platină. Acest aparat se folosește pentru descoperirea și prevenirea pierderilor de substanțe volatile explozive și combustibile în industriile petrochimice (hidrogen, metan, propan, butan, hexan, butadienă, benzină etc.). Aparatul secundar de înregistrare este legat de dispozitive optice și acustice de semnalizare.

— Un alt analizator de gaze transportabil se folosește pentru determinarea gazelor toxice și explozive în atmosferă. Acest aparat se utilizează pentru studiul pericolului de explozie al atmosferei și detectează gazele și vaporii explozivi, inclusiv hidrogen și acetilenă. Există mai multe variante ale aparatului în funcție de intervalele de măsurare (0—10, 0—20, 0—30, 0—40 și 0—100%).

Se produc, de asemenea, aparate pentru determinarea automată a fracțiunilor de milionimi de gaze și vapori toxici în atmosfera încăperilor de producție.

Aparatele se bazează pe procedeul electroconductometric de analiză, fiind folosite în industriile chimice pentru determinarea următoarelor gaze: amoniac, bioxid de carbon, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, clor, clorbenzen, cloroform, diclordifluormetan, bromură de etil, clorură de etil, acid clorhidric, acid cianhidric, acid fluorhidric, hidrogen sulfurat, bromură de metil, clorură de metil, gaze cu conținut de azot — percloretilenă, fosgen, diclorpropilenă, bioxid de sulf, tricloretilenă, clorură de vinil etc.

Aceste aparate execută analiza gazelor cu o precizie de pînă la ± 5%.

O mențiune specială merită dispozitivele antiexplozive ale firmei engleze «Gravinner», care, pentru localizarea exploziei, folosesc dispozitive de declanșare automată cu aplicarea unui impuls prin circuitul electric de la aparatajul de semnalizare (presiune, temperatură și concentrația mediului). După afirmația firmei producătoare, în ultimii doi ani cu ajutorul acestor dispozitive s-a reușit să se preîntîmpine 35 de explozii la uzinele chimice și petrochimice.

Folosirea unui astfel de aparataj în industria de materiale plastice, ca și, în general, în toate ramurile industriei chimice se impune în mod cu totul special.

Serviciile de tehnica securității a întreprinderilor chimice au sarcina să organizeze controlul atmosferei în încăperile de producție care se caracterizează prin pericol de explozii și incendii, folosind în acest scop cele mai moderne analizatoare de gaze și semnalizatoare.

După «Bezopastnost/Truda v Promîșlennosti», nr. 6, 1965, p. 19—21.

Cronică

Sesiunea tehnico-ştiinţifică « Combaterea coroziunii în instalaţiile industriei chimice »

În zilele de 10—11 decembrie 1965 Ministerul Industriei Chimice şi Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor au organizat o sesiune pe tema enunţată, la care au fost prezentate 12 referate de către: direcţia tehnică M.I.C., Laboratorul central pentru coroziune, Laboratorul central de lacuri şi cerneluri, Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej », IPRAN, IPROCHIM, IPCFS, Combinatul chimic-Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Uzinele de produse sodice-Govora, Întreprinderea « Anticoroziv », ICEM şi UPRUC. Referatele au tratat acţiunea de combatere a coroziunii pe plan mondial şi în ţară, realizări şi perspective; protecţii prin vopsire şi inhibitori; soluţii de combatere a coroziunii în proiectare şi în întreprinderi; realizări ale întreprinderii « Anticoroziv »; rezistenţa la coroziune a oţelurilor inoxidabile; probleme de biocoroziune şi altele.

În referatul direcţiei tehnice din M.I.C. prezentat de G h. P e t r e s c u s-a trecut în revistă situaţia combaterii coroziunii în străinătate şi în ţara noastră, arătîndu-se mijloacele folosite, ca: protecţia prin soluţii aplicate pe piesele supuse coroziunii, protecţie catodică, protecţii antibacteriene ş.a., şi organizarea combaterii coroziunii în diverse ţări. S-a subliniat necesitatea ca colectivele de coroziune din întreprinderi să analizeze procesele tehnologice fază cu fază şi să ia măsuri de înlocuire a elementelor corodate, să întocmească fişe de coroziune la zi pe principalele agregate, să se preocupe de ridicarea permanentă a nivelului de cunoştinţe al personalului tehnic şi al muncitorilor care lucrează în domeniul protecţiei anticorosive prin cursuri şi conferinţe. Pentru proiectare, s-a arătat necesitatea ca măsurile de protecţie anticorosivă să fie prevăzute încă de la stadiul de STE şi nu după ce s-a ajuns la proiectul de execuţie.

Referatul prezentat de N. P î r v u l e s c u de la Laboratorul central pentru coroziune, a arătat sintetic realizările laboratorului în cei trei ani de existenţă. Cercetările s-au axat pe studierea materialelor nemetalice pentru combaterea coroziunii, ca: chituri şi mortare, emailuri, vulcanizate de elastomeri, inhibitori ş.a. Au fost prezentate performanţele în utilizare, modul de aplicare a protecţiilor, economicitatea acestora, domeniile de utilizare.

În planul de cinci ani laboratorul îşi propune să studieze utilizarea aliajelor de polimeri, extinderea gamei de chituri, pseudoebonite, complecşi organo-metalici, emailuri antiacide, inhibitori antibacterieni etc.

Referatul prezentat de I. D r i m u ş, tratînd utilizarea inhibitorilor de coroziune în industrie, a arătat realizările obţinute în utilizarea în schelele de extracţie a ţiţeiului, a inhibitorilor realizaţi prin colaborarea Institutului politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » cu Institutul de cercetări foraj-extracţie—Cîmpina. Aceste tipuri de inhibitori s-au realizat pornind de la amine grase primare sau secundare (subproduşi) prin etoxilarea aminelor primare cu acrilonitril şi reducerea la diamine. Pentru fabricarea acestora există posibilităţi, deoarece fabrica SIN produce acizi graşi cu 12 atomi de carbon necesari obţinerii lor. Din seria de inhibitori produşi pentru sistemul fier — acid clorhidric — apă, cel mai eficace s-a dovedit Sintan 12, care se aplică în doza de 12 p.p.m. şi dă bune rezultate cînd concentraţia acidului clorhidric nu depăşeşte 15%.

Referatul colectivului F. T i m a r u, IPRAN, a tratat problema combaterii coroziunii prin soluţii de proiectare, reluînd ideea menţionată că trebuie prevăzute soluţii pentru protecţia anticorosivă din prima fază a proiectării.

De asemenea au fost expuse dificultăţile întîmpinate de proiectanţi care se datoresc gamei reduse de aliaje anticorosive, experimentării insuficiente a noilor materiale, lipsei unei colaborări strînse şi organizate între cercetători, proiectanţi, constructori şi tehnologii de exploatare.

Referatul prezentat de Tr. P o p e s c u privind activitatea UPRUC — Făgăraş în domeniul protecţiei anticorosive a cuprins procedeele folosite şi posibilităţile uzinei în realizarea de utilaje rezistente la coroziune. Uzina produce în mod curent armături şi piese de schimb din oţeluri înalt aliate (Cr18Ni8, Cr18Ni8Mo2). UPRUC fabrică, de asemenea, emailuri antiacide, poliesteri armaţi cu fibre de sticlă; se execută ebonitări, cauciucări şi plumbuiri de utilaje rezistente la coroziune.

Studiul rezistenţei la coroziune a unor oţeluri inoxidabile a fost tema referatului ICEM prezentat de E. I l i e s c u. Problema urmărită în principal a fost aceea a elaborării unor oţeluri cu calităţi anticorosive în măsură să înlocuiască oţelurile Cr18Ni8, aduse din import. Pe această linie ICEM a reuşit să găsească recepturi de oţeluri cu calităţi anticorosive apropiate celor din import.

Referatele Uzinelor de sodă-Govora, Combinatului de cauciuc sintetic din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej şi Combinatului chimic-Borzeşti au arătat că aceste întreprinderi tratează cu competenţă problema coroziunii şi combaterii ei.

Referatele au analizat pe faze, procese de coroziune — soluţii adoptate, rezultate obţinute. Astfel, Uzinele de produse sodice — Govora au arătat protecţiile încercate pentru combaterea efectelor corosive ale soluţiilor de saramură. Combinatul chimic-Borzeşti a arătat cauzele coroziunilor în combinat, care provin din defecte de construcţie şi de turnare a pieselor, protecţii cu materiale insuficient experimentate, profile complicate cu dificultăţi în aplicarea protecţiilor etc. Au fost apoi amănunţit prezentate soluţiile încercate, comportarea materialelor şi măsurile pentru îmbunătăţirea calităţii.

În concluzie, referatele prezentate şi discuţiile purtate au prilejuit un valoros schimb de idei, o trecere în revistă a stadiului combaterii coroziunii, a soluţiilor celor mai adecvate pentru diferitele probleme pe care le ridică coroziunea, constituind pentru participanţi o manifestare deosebit de utilă.

Sesiunea tehnico-ştiinţifică a Fabricii de antibiotice — Iaşi

În zilele de 10 şi 11 decembrie 1965 a avut loc la Iaşi o sesiune tehnico-ştiinţifică cu ocazia aniversării a 10 ani de activitate a Fabricii de antibiotice-Iaşi, la care au participat academicieni, cadre din învăţămîntul superior, ingineri, farmacişti, chimişti, biologi, medici, din întreprinderile industriale şi institutele de cercetări departamentale şi ale Academiei Republicii Socialiste România.

Sesiunea a fost deschisă de ing. A. G r o a p ă, adjunct al ministrului industriei chimice, care în numele conducerii M.I.C. a felicitat întreg colectivul fabricii pentru remarcabilele realizări în decursul celor 10 ani de activitate şi a urat succes lucrărilor sesiunii.

Biolog Veronica A r d e l e a n u, directorul fabricii, în raportul prezentat, a scos în evidenţă realizările Fabricii de antibiotice în cei zece ani de activitate, insistînd asupra aspectelor tehnice, economice şi sociale. Cele 19 comunicări prezentate la sesiune au tratat probleme generale ale producţiei de antibiotice, cît şi probleme speciale din acest domeniu.

Astfel s-au prezentat lucrările:

Dinamica indicilor de calitate la F.A.I. — I. P o p şi colaboratorii.

Contribuţii la îmbunătăţirea calităţii streptomicinei — M. D u m i t r e s c u şi colaboratorii.

Analiza fizico-chimică, factor de seamă în perfecţionarea producţiei de antibiotice — A. S a u c i u c şi colaboratorii.

Aspecte economice financiare în activitatea de producţie a întreprinderii în perioada anilor 1955—1965 — G h. L u c a c h i.

Reducerea ciclului de fabricaţie la produsele de bază ale Fabricii de antibiotice — E. P o p a şi colaboratorii.

Consideraţii tehnice şi economice privind alimentarea cu aer tehnologic la

F.A.I. — C. Semenescu şi colaboratorii.

Prezentarea unor tulpini producătoare de antibiotice de interes industrial — M. Onu şi colaboratorii.

Metode de selecţie naturală şi artificială aplicate la principalele tulpini producătoare de antibiotice la F.A.I. — V. Ardeleanu şi colaboratorii.

Contribuţii la studiul biochimic al fermentaţiei şi pe parcursul procesului tehnologic la streptomicină — E. Văscăuţeanu şi colaboratorii.

Componenţa florei microbiene întîlnite pe parcursul procesului tehnologic în şarjele de streptomicină — Al. Gaiginschi şi colaboratorii.

Activitatea biologică a unor sorturi de soia cultivată în ţara noastră — E. Văscăuţeanu şi colaboratorii.

Rezultatele şi perspectivele producţiei de medicamente de semisinteză şi de biostimulatori pe bază de antibiotice şi vitamine — C. Pal şi colaboratorii.

Derivaţi de acid 6-aminopenicilanic şi acid 7-cefalosporinic — I. Selmiciu şi colaboratorii.

Studiul modernizării utilajelor de bază la fabricarea antibioticelor în scopul îmbunătăţirii proceselor tehnologice unitare — N. Reusz şi colaboratorii.

Separarea streptomicinei din lichidul de cultură, fără îndepărtarea miceliului — S. Ionescu şi colaboratorii.

Valorificarea complexă a penicilinelor prin aplicarea unor procedee tehnologice noi în procesul de purificare — H. Gilea şi colaboratorii.

Filtrarea prin tratarea termică a tetraciclinelor de uz zootehnic — M. Gavrilescu şi colaboratorii.

Contribuţii la asimilarea industrială a unguentelor de protecţie — C. Filipovici şi colaboratorii.

Rezultatele şi perspectivele aplicării în producţie a cercetării tehnico-ştiinţifice — S. Ionescu.

Expoziţia sovietică de reactivi şi preparate chimice

Între 10 şi 19 decembrie 1965 la Bucureşti a fost deschisă Expoziţia sovietică de reactivi şi preparate chimice, care a trezit interesul specialiştilor noştri.

Expoziţia a prezentat nomenclatorul, sortimentele şi posibilităţile de export ale întreprinderii Soiuzchimexport în domeniul reactivilor şi preparatelor chimice. În standurile expoziţiei au fost expuse aproximativ 1 500 de produse, cele cu aplicare în industria chimică ocupînd cel mai mare sector. Au fost prezentaţi reactivi specifici pe cationi, anioni şi grupe funcţionale; indicatori şi hîrtie indicatoare; complexoni, reactivi pentru analiza luminiscentă etc.

De asemenea, au fost prezentate aparate a căror întrebuinţare accelerează şi uşurează munca specialiştilor din agricultură, şi anume: aparate pentru determinarea potasiului în solurile podzolice înţelenite; aparatul pentru determinarea acidului fosforic prin metoda Kirsahov ş.a. O mare varietate de preparate şi reactivi chimici necesară tuturor ramurilor ştiinţei şi tehnicii a fost prezentată la standul de reactivi cu folosire generală în laboratoare.

Sesiunea tehnico-ştiinţifică « Epurarea apelor reziduale industriale »

În zilele de 9—11 noiembrie 1965 a avut loc la Constanţa sesiunea tehnico-ştiinţifică cu tema « Epurarea apelor reziduale în unele industrii din Republica Socialistă România » iniţiată de Comitetul de Stat al Apelor şi Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor.

Reprezentanţi ai principalelor ramuri industriale din ţara noastră au expus, în cadrul comunicărilor, rezultatele obţinute în epurarea apelor reziduale, ca urmare a cercetărilor efectuate de institutele ministerelor respective sau în colaborare cu Institutul de studii şi cercetări hidrotehnice, aparţinînd Comitetului de Stat al Apelor.

Au fost prezentate referate de specialitate privind probleme de gospodărire a apelor şi de epurare a apelor reziduale din industria metalurgică, feroasă şi neferoasă, de la instalaţiile de preparare a diferitelor minereuri, a cărbunilor, precum şi din industria alimentară şi uşoară.

Deosebit de interesante au fost aspectele legate de problema apelor rezultate din industria chimică. Varietatea substanţelor impurificatoare prezente în efluenţii deversaţi de combinatele chimice, debitele mari de ape reziduale şi nocivitatea lor fac necesare studii şi cercetări aprofundate pentru obţinerea în condiţii economice optime a eficienţelor de epurare necesare pentru protejarea emisarilor. Referatul « Stadiul actual al epurării apelor reziduale în industria chimică » — V. Dumitrescu, M.I.C., a expus preocupările în această problemă într-un sector, în care, datorită varietăţii şi noutăţii produselor, se pun probleme deosebite în gospodărirea apelor. Unele referate au arătat realizările obţinute în acest domeniu. Astfel, referatul prezentat de E. Koncz (IPROCHIM) a arătat principiile de rezolvare a epurării apelor provenite de la fabricarea îngrăşămintelor azotoase şi a produselor chimice la Combinatul chimic — Craiova, precum şi considerentele care au stat la baza soluţiilor alese, urmate de descrierea procesului de epurare mecano-chimică şi biologică (cu nămol activ).

Referatul prezentat de V. Sîrbu (IPCFS) a arătat rezultatele obţinute în instalaţiile realizate pentru epurarea apelor provenite de la fabricile de hîrtie, celuloză şi fibre artificiale. S-a insistat în mod deosebit asupra staţiei-pilot de la Complexul industrial-Brăila, realizată prin efortul comun al proiectanţilor şi cercetătorilor.

Epurarea apelor reziduale prin metode recuperative, aspect care trebuie să fie în atenţia tehnologilor, a fost discutat în referatul prezentat de S. V. Robu pentru efluenţii industriali cu conţinut de nitroaromate şi de fenoli.

Cercetări legate de apariţia impurificatorilor noi, ca rezultat al cerinţelor mereu crescînde ale vieţii moderne, au fost expuse în referatul « Epurarea apelor reziduale cu detergenţi ». Consumul în continuă creştere al detergenţilor atrage atenţia asupra efectelor extrem de defavorabile ale acestor impurificatori asupra calităţilor apelor din emisari; efectele sînt în strînsă legătură cu proprietăţile de biodegradabilitate a detergenţilor fabricaţi.

Discuţiile purtate de numeroşi participanţi la sesiune au arătat interesul manifestat faţă de referatele prezentate şi au scos în evidenţă necesitatea cooperării tuturor factorilor cu răspundere în rezolvarea acestor probleme de mare actualitate ştiinţifică, tehnică şi economică: epurarea apelor reziduale industriale.

Colocviu asupra fizico-chimiei catalizatorilor solizi

În zilele de 15 şi 17 septembrie 1965 a avut loc la Cracovia, R. P. Polonă, colocviul referitor la: « Fizico-chimia catalizatorilor solizi ». Manifestarea a fost organizată de Academia R. P. Polone, Secţia de chimie din Cracovia, sub conducerea prof. A. Bielanski. Au participat delegaţi din ţările socialiste, printre care prof. S. Roghinski şi prof. Rubinstein (U.R.S.S.); prof. G. Rienäcker, K. H. Schnabel, K. Wencke (R.D.G.); K. Klier (R. S. Cehoslovacă); G. Bliznakov (R. P. Bulgaria) şi F. Solymosi (R. P. Ungară).

Din R. P. Polonă au participat peste 100 de delegaţi, printre care: prof. B. Kamienski, prof. A. Bielanski, prof. J. Deren, dr. J. Haber, prof. A. Swinarski, prof. W. Kuczynski şi alţii.

Din partea Academiei Republicii Socialiste România au luat parte la lucrările colectivului prof. I. V. Nicolescu, prof. D. Cismaru, cercetător P. Miu.

În şedinţe plenare s-au prezentat trei conferinţe:

G. Rienäcker — Noi rezultate cu privire la corelaţii dintre proprietăţile electrice şi catalitice ale catalizatorilor metalici şi oxizi.

S. Roghinski — Aspecte noi în teoria adsorbţiei şi a catalizei eterogene.

K. Klier — Teoria reacţiilor de schimb între gaze şi solide cu ajutorul difuziunii trasoarelor în solide.

În cele cinci şedinţe de comunicări s-au prezentat referate asupra unor domenii moderne ale catalizei teoretice sau aplicative, şi anume:

V. Ponec — Adsorbţia şi interacţiunea azotului şi hidrogenului pe filmele evaporate de fier.

W. Palczewska şi A. Frackiewicz — Influenţa fazei de hidrură metalică asupra activităţii catalitice a unor catalizatori metalici.

J. Berak, B. V. Liengme şi F. C. Tompkins — Descompunerea hidrazinei pe filmele evaporate de wolfram.

W. Fiebig şi H. Kinza — Asupra proprietăţilor catalitice ale catalizatorilor de nichel şi de nichel-cupru de la reacţiile de hidrogenare.

H. Klinza — Măsurători de desorbţie de hidrogen la suspensiile de catalizatori.

G. Bliznakov, D. Mechandjev şi B. Diakova — Asupra corelaţiei dintre proprietăţile magnetice şi catalitice ale oxidului de nichel.

K. Dyrek şi Z. Kluz — Proprietăţi antifero- şi paramagnetice ale oxidului de nichel.

A. Bielanski — Efectul adaosurilor de metal mono- şi trivalent asupra proprietăţilor magnetice şi asupra altor proprietăţi fizico-chimice ale oxidului de nichel.

J. Ziolkowski — Dependenţa forţei termoelectrice şi a conductibilităţii electrice ale NiO dopat cu litiu.

B. Grzybowska şi J. Deren — Interacţiunea reactanţilor cu stratul superficial al catalizatorului: dehidrogenarea alcoolilor pe oxid de nichel.

M. Kukzynska — Metode fizico-chimice pentru studiul sensibilizării suprafeţelor semiconductoarelor în procesul de adsorbţie a coloranţilor.

W. Romanowski — Prepararea şi proprietăţile catalizatorilor de cobalt superparamagnetic pe suport.

H. Kubicza — Activitatea catalitică şi structura straturilor diluate ale tehneţiului şi ale altor metale din grupele a VII-a şi a VIII-a.

Z. Rojek — Dependenţa conductibilităţii electrice a catalizatorilor de cobalt asupra cantităţii de hidrogen adsorbit.

Z. Sokalski — Cercetarea proprietăţilor electrice ale semiconductoarelor prin metoda electrobalistică.

E. Fryt — Proprietăţile fizico-chimice ale oxidului de zinc pur şi dopat cu litiu.

J. Haber şi Al. Kowalska — Influenţa iluminării asupra echilibrului superficial la ZnO.

R. Chrusciel şi J. Nowotny — Un aparat pentru măsurători prin autocompensare a funcţiunii de lucru în catalizatorii semiconductori.

W. Kuczynski şi R. Fiedorow — Influenţa unor condiţii de preparare asupra proprietăţilor fizico-chimice ale catalizatorului de oxid de aluminiu.

I. G. Murgulescu, D. Cismaru, E. Costeanu şi P. Miu — Conductibilitatea electrică a catalizatorilor de α-Al_2O_3 în reacţii de deshidratare şi de dehidrogenare.

M. Lason şi A. Cembroniewicz — Studiul cineticii sorbţiei şi desorbţiei argonului la temperatura azotului lichid în întreaga serie de presiuni relative pentru adsorbantul SiO_2—Al_2O_3.

A. Swinarski, J. Siedlewski, A. Karpinski şi M. Rozwadowski — Influenţa radicalilor liberi şi complecşi cu oxigen superficial asupra activităţii catalitice a cărbunelui activ.

K. H. Schnabel, H. Stief şi W. Fiebig — Cărbune activ în calitate de suport.

I. V. Nicolescu — Studiul factorilor fizici şi chimici care determină activitatea şi selectivitatea catalizatorilor solizi, utilizaţi în reacţiile de transformare a hidrocarburilor.

J. Haber — Spectrul RME al oxizilor de crom depuşi pe diverşi suporţi.

J. Burzyk — Structura oxizilor de crom depuşi pe oxid de zinc.

F. Splymosi — Efectul dopării bioxidului de titan asupra comportării lui catalitice în reacţii în stare solidă.

J. Nedoma — Asupra unei noi metode de eliminare a erorii sistematice la aprecierea diagramelor pulberilor.

Şedinţele de lucru au fost prezidate de acad. B. Kamienski, acad. A. Bielansky, acad. S. Roghinski, prof. I. V. Nicolescu, prof. A. Swinarski şi acad. G. Rienäcker.

★

Institutul pentru chimia grăsimilor al Academiei Germane de Ştiinţe din Berlin împreună cu Societatea de chimie din Republica Democrată Germană vor organiza la Berlin, între 24 şi 31 martie 1966, a treia consfătuire internaţională asupra substanţelor superficial active. Vor fi tratate probleme de chimie şi de chimie fizică a substanţelor superficial active, de analize ale acestor substanţe, precum şi de aplicare a lor în diferite sectoare chimice.

★

Al 3-lea Congres internaţional de coroziune a metalelor va avea loc între 16 şi 25 mai 1966 la Moscova. Lucrările vor fi repartizate pe cele 11 secţii: cercetări fundamentale; pasivitatea şi filmele anodice; inhibitori; fisurarea prin coroziune sub tensiune şi coroziunea intergranulară; coroziunea subterană; coroziunea datorită apei saline; acoperiri nemetalice; acoperiri metalice; oxidarea datorită temperaturilor ridicate; coroziunea în sectorul producţiei de energie; coroziunea atmosferică.

★

Între 15 şi 24 iunie 1966 va avea loc la Londra al IV-lea Congres european de inginerie chimică.

Tema congresului va fi: «*Interacţiunea între tehnică şi economie în întreprinderile industriale*». În cadrul congresului vor funcţiona următoarele secţii: realizări de noi produse şi evaluarea lor; reducerea cheltuielilor de proiectare; controlul cheltuielilor de proiectare; raportul cheltuieli-randament în operaţiile principale ale industriei chimice; controlul şi îmbunătăţirea activităţii uzinelor în funcţiune; tendinţe asupra depozitării şi transportului materiilor prime şi produselor finite.

Paralel cu lucrările congresului va avea loc şi o expoziţie internaţională de inginerie chimică.

★

Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) va organiza al 4-lea Simpozion internaţional asupra substanţelor naturale la Stokholm (Suedia) între 26 iunie şi 2 iulie 1966. Sînt programate patru teme principale:

— Polizaharide.

— Structura substanţelor naturale cu molecularitate mică.

— Biosinteza substanţelor naturale cu molecularitate mică.

— Taxanomia chimică.

★

Între 4 şi 7 octombrie 1965 a avut loc la Arnhem (Olanda) Congresul internaţional al plumbului.

În cadrul congresului au fost prezentate referate privind aplicaţiile plumbului în diverse sectoare industriale, chimizarea plumbului, probleme economice ale folosirii plumbului şi perspectivele dezvoltării industriei plumbului.

◇◇ ◇◇

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La Piteşti, se construieşte pe baza proiectului executat de Institutul IPROCHIM o uzină chimică modernă pentru fabricarea negrului de fum.

Pe şantier sînt montate circa 3 100 t utilaje de construcţii metalice şi aparataje, dintre care 50% sînt livrate de uzinele din ţară: «Griviţa Roşie» — Bucureşti, «Bocşa Română», «Ceahlăul» — Piatra Neamţ.

Uzina chimică-Piteşti va fi dotată cu două linii tehnologice, fiecare avînd cîte opt furnale legate în serie, cicloane, filtre, instalaţii pentru granulare, parc de rezervoare, laborator central. Instalaţiilor uzinei li se asigură un grad avansat de mecanizare şi automatizare.

Uzina va produce anual însemnate cantităţi de negru de fum de înaltă abraziune pentru industria de anvelope şi pentru export.

Materia primă o constituie fracţiunile petroliere grele, rezultate la rafinarea motorinelor şi a uleiurilor minerale, utilizate în prezent drept combustibil. De asemenea vor fi folosite gazele de sondă rezultate la exploatările din zona învecinată uzinei.

În cursul planului şesenal, la Combinatul chimic — Tîrnăveni au fost puse în funcţiune noi secţii şi instalaţii productive. La secţia clorosodice au fost montate două sobe de sinteză a acidului clorhidric, prevăzute cu comandă cu aparate de măsură şi control, care au contribuit la dublarea capacităţii de producţie. De asemenea s-a dublat producţia şi la secţia de carbid prin modernizarea cuptoarelor vechi şi prin construirea şi punerea în funcţiune a unui cuptor nou şi modern, precum şi la secţiile de faianţă-gresie, bicromat de sodiu, sulfat de aluminiu, materiale plastice.

Calitatea produselor a fost îmbunătăţită la carbid, bicromat de sodiu, sodă caustică şi altele.

★

Cea de-a patra unitate a Combinatului petrochimic — Ploieşti, fabrica de oxigen şi azot a intrat recent în funcţiune.

Oxigenul este folosit de unele întreprinderi din localitate, iar azotul este destinat în special producerii oxidului de etilenă şi glicolului, folosiţi ca dizolvanţi în industria petrolului şi la fabricarea detergenţilor sintetici.

În stadiul premergător începerii producţiei se află fabricile de oxid de etilenă, glicol şi de anhidridă ftalică, produse utilizate la fabricarea unor produse chimice.

★

Cercetătorii din cadrul Combinatului chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia Mare au studiat posibilitatea reţinerii prafurilor volatile din secţia de topitorie şi faza de rafinare.

Pe baza studiilor întreprinse, au fost construite filtre cu spumă, cu ajutorul cărora se reduce conţinutul de praf volatil din gaze cu 85—95%, recuperîndu-se totodată şi însemnate cantităţi de metale care altfel se pierdeau în aceste prafuri.

★

Faţă de anul 1949, cînd în România s-a înregistrat prima producţie de medicamente, în anul 1965 valoarea producţiei globale în acest sector a fost de 30 de ori mai mare. În prezent producţia de medicamente a anului 1949 se realizează în 11 zile.

Numărul de medicamente fabricate în ţară se ridică la 810, dintre care peste 100 sînt destinate exclusiv uzului zooveterinar şi 50 de sortimente cu utilizare comună — umană şi veterinară. În cadrul acestui sector se produc, de asemenea, peste 1 350 de reactivi şi produse purificate.

Ponderea cea mai mare în producţia de medicamente o au soluţiile injectabile, în număr de 226 sortimente, urmate de comprimate şi drajeuri, 196 sortimente, de produse de sinteză şi biosinteză, 125 sortimente, opoterapice, soluţii etc. Printre sortimentele principale de medicamente fabricate în ţară se numără: antibiotice de biosinteză (streptomicină G şi V, tetraciclină, penicilină, eritromicină, aureociclină etc.), antibiotice de sinteză (cloramfenicol), antipiretice (fenacetină, piramidon, novalgină etc.), vitamine (C, B_{12}, K_3, PP etc.), sulfamide (ftalilsulfatiazol, sulfatiazol, diabetamid etc.).

În cursul anului 1965 numărul sortimentelor a crescut prin realizarea unor produse noi, ca: Napoton, drajeuri — tranchilizant al sistemului nervos; Clafen, flacoane — citostatic, vitamina B_6, flacoane a 250 mg; Noraminofenazină, substanţă — folosită la fabricarea Algocalminului fiole şi comprimate; Gamma globulin — factor imunoprotector ş.a. În curs de fabricaţie se află: Streptomicină pantotenat — antibiotic, tolerat mai bine de organism; Asclerol — utilizat în tratamentul aterosclerozei; Venostat — coagulant al sîngelui; Cloramfenicol hemisuccinat flacoane — antibiotic injectabil cu spectru larg de acţiune. În anul 1966 se vor produce alte noi sortimente, ca, de exemplu: Cloramfenicol palmitat — pentru uz pediatric; Girostan — citostatic; Meguan — antibiotic; Metionidazol — medicament antitricomanazic; Feniramin — antihistaminic; Pobilan 50% substanţă de contrast, utilizată în radiografii etc.

Tot mai mult se dezvoltă şi producţia de medicamente şi biostimulatori pentru zootehnie, căreia îi sînt livrate, printre altele: Vitamina B_{12} furajeră, vitamina B_2, vitamina B_6, vitaurom, pantotenat de calciu, acid nicotinic, vitamina K_3 — pentru care în ţară este asigurată baza de materii prime.

În ultimul timp, pentru zootehnie au fost realizate alte noi produse, printre care se numără: Solvocilin, suspensie uleioasă — un derivat de tetraciclină injectabilă cu acţiune întîrziată; Suzotriltrisulfamidă (sulfatiazol, sulfacetamidă, sulfametazină) — injectabilă; Tetraxin — o tetraciclină 4% şi 10% care se adaugă în furaje, avînd acţiune stimulatorie; Moldamin — antibiotic injectabil cu acţiune întîrziată; Furazolidon — o asociere de Furazolidon cu vitamine şi microelemente, avînd acţiune asupra solmonelozei, boală răspîndită la păsări tineret; Negamicin, pulbere şi comprimate — antibiotic pentru combaterea unor infecţii intestinale şi a unor plăgi. În acest sector se pregăteşte realizarea a noi produse, printre care se numără noi tipuri de complexe de vitamine cu microelemente şi antibiotice.

BREVETE

PROCEDEU DE PREPARARE A TETRABORAŢILOR METALICI

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43087, publicat 25.III.1965
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: colectiv conf. ing. I. Velea

Precipitarea boraxului cu săruri metalice solubile duce la formarea unui amestec de borați, în care raportul B_2O_3/MeO este variabil.

În invenţia respectivă se indică un procedeu de obţinere a tetraboraţilor caracterizat prin aceea că pentru a obţine tetraborați de Pb, Ca, Ba, Cd şi Sn, cu maximum 0,2% substanţe solubile, soluţia de tetraborat de sodiu se precipită sub agitare la temperatura de 70—80°C cu o sare solubilă de Pb, Ca, Ba, Cd şi Sn sub formă de soluţii de concentraţie maximă 20%.

STABILIZATORI PENTRU CLORURĂ DE VINIL

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43041, publicat 6. IV. 1965
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: colectiv conf. ing. I. Velea

Se cunosc multe categorii de substanţe care se folosesc ca stabilizatori pentru policlorura de vinil, în scopul măririi rezistenţei la temperatură, la lumină şi conferirea de bune proprietăţi electrice.

Brevetul indică o nouă clasă de stabilizatori, şi anume: tetraborați de Ca, Cd, Ba, Pb şi Sn. Sînt indicate recepturile de stabilizare pentru diverse sortimente din PVC.

Stabilizatorii conform invenţiei au efect multilateral de stabilizare, conferind în mod simultan rezistenţă bună la temperatură, lumină, intemperii, microorganisme, precum şi calităţi electrice. De asemenea, prin folosirea boraţilor ca stabilizatori, este posibilă scăderea temperaturii de prelucrare a PVC cu circa 20°C.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Vitezele bulelor în paturi fluidizate. Sînt descrise experienţele efectuate în vederea comparării vitezelor bulelor în paturi fluidizate cu vitezele stabilite de ecuaţia lui Nicklin, Wilkes şi Davidson, pentru viteza de urcare a bulelor de aer în tuburi umplute cu apă.
Vitezele bulelor au fost măsurate în paturi fluidizate cu aer; diametrele paturilor au fost de 1, 2,5 şi 5,5 in, iar diametrele medii ale particulelor (de nisip sau catalizator) de 42, 108 şi 254 microni. Vitezele bulelor au fost măsurate într-un domeniu larg de viteze ale aerului de fluidizare. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele prezise de teoria pentru bulele de aer în apă.
Fotografia de raze X a paturilor fluidizate confirmă de asemenea măsurătorile de viteze şi arată aceeaşi formă de bule ca şi în cazul aer-apă.

Ormiston, R. M., Mitchell, F. R. G. şi Davidson, J. F. Trans. Instn. Chem. Engrs., **43**, nr. 7, 1965, p. T 209–T 220.

Consideraţii teoretice asupra fluxului vaporilor peste talerele coloanelor de rectificare. Se discută fluxul vaporilor (gazelor) prin clopot şi spaţiul său exterior. S-a constatat că vaporii (gazele) se scurg în cantităţi aproximativ egale în toate direcţiile. Se examinează influenţa diametrului clopotului, a lungimii parcurse, a timpului de retenţie şi a vitezei bulelor asupra vitezei maxime de trecere a vaporilor prin coloane de rectificare.
Se introduce noţiunea de grad de utilizare a talerului, care indică modul de exploatare economică a coloanei, mai ales sub aspectul dimensiunilor şi dispoziţiei clopotelor, şi se indică un mod de calcul al raportului de intensificare a coloanei.

Zimmer, E. Chemiker-Zg., **89**, nr. 20, oct. 1965, p. 709–721.

Tabele de transfer de căldură într-o placă pentru limite de temperaturi variabile cu timpul. Sînt prezentate tabele care să ajute la rezolvarea problemei generale de a stabili temperaturile într-o placă ale cărei limite de temperatură variază cu timpul. Metoda se bazează pe evaluarea soluţiei exacte obţinute prin teorema suprapunerii. Ea prezintă avantaje faţă de metoda obişnuită, care foloseşte forma de diferenţă finită a ecuaţiei diferenţiale.
După descrierea tabelelor, sînt date diferite exemple în care se folosesc aceste tabele pentru soluţionarea unor probleme de transfer de căldură în plăci, în condiţii-limită constante sau variabile cu timpul.

Mirsepassi, T. J. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 764–769.

Amestecarea unor curenţi de gaze calde şi reci în paturi. Deoarece multe reacţii chimice trebuie efectuate la temperaturi cît mai constante, este necesar să se adauge sau să se îndepărteze căldura în timpul reacţiei. În cazul reacţiilor între faze, care au loc în paturi de catalizator, aceasta se poate realiza prin introducerea unui gaz cald în diferite locuri ale patului de catalizator, în cazul unei reacţii endoterme, respectiv al unui gaz rece, în cazul unei reacţii exoterme. Pentru calcularea vitezei cu care se efectuează echilibrarea temperaturii în strat se foloseşte ecuaţia pentru curgerea cilindrosimetrică, cu viteză medie şi cu o sursă de căldură în mijlocul curentului. Această ecuaţie este suficient de exactă pentru scopuri practice. Pentru a fi aplicată în general, trebuie însă să se mai efectueze încercări pentru lămurirea influenţei formei şi dimensiunilor corpurilor de umplutură.

Glaser, H. Chemie.-Ing.-Tech., 37, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 095–1 101.

Grafice pentru separări ternare. Este descrisă o metodă grafică de analiză aplicabilă la separări ternare pentru care sînt necesare balanţe de energii. Ea este adecvată pentru distilări extractive şi azeotropice, precum şi pentru alte distilări ternare neideale. De asemenea, poate fi aplicată la extracţii ternare neizotermale.

Oliver, E. D. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 9, sept. 1965, p. 91–94.

Aparat pentru filtrare la presiune sub atmosferă de gaz inert

Kowala, C. Chem. Ind. (London), nr. **43**, oct. 1965, p. 1 784–1 785.

Micromanometru de mare sensibilitate

Elgeti, K. şi Eckert, E. R. G. Chemie-Ing.-Tech., 37, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 133–1 136.

Contribuţii în problema separării amestecurilor lichide în coloană termogravimetrică

Grigoriev, V. B. şi Smirnov, N. I. J. Prikl. Him., **38**, nr. 10, oct. 1965, p. 2 347–2 349.

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa masei moleculare a hidrocarburilor asupra difuziunii lor în polimeri. Au fost determinaţi experimental coeficienţii de difuziune în sistemele polimer-hidrocarbură în condiţiile variaţiei masei moleculare cu 1–2 ordine. A fost cercetată difuziunea octanului, dodecanului, cetanului, parafinei (masă moleculară ~ 325), cerezinei (masă moleculară ~ 525) şi a două fracţiuni de polietilenă cu mase moleculare de $\sim 2\,000$ şi $\sim 5\,000$), în poliizobutilenă (PIB), polipropilenă atactică (PP) şi polietilenă (PE). Pentru dizolvanţi s-a lucrat în intervalul 20–120°C, pentru parafină în intervalul 60–100°C, pentru cerezină şi fracţiuni de polietilenă în intervalul 100–130°C. Coeficientul de difuziune D este legat de masa moleculară M prin relaţia: $D = KM^{-\gamma}$, coeficientul γ avînd valori apropiate de 1. Se stabileşte că $\gamma_{PE} < \gamma_{PP} < \gamma_{PIB}$ şi se dau valorile experimentale.

Gromov, V. K., Vasenin, R. M., Cialih, A. E. şi Voiuţki, S. S. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **162**, nr. 2, noiemb. 1965, p. 347–350.

Comportarea unor materiale conţinînd carbon la presiuni foarte înalte şi temperaturi înalte. O serie de materiale conţinînd carbon au fost supuse unor presiuni de 95–150 kbari, la temperaturi cuprinse între 1 300 şi 3 000°C şi timpi de 6 000 s, în tuburi de titan pur. Cu grafit SP-1 (grafit natural cu grad înalt de rafinare), carbon pentru spectroscopie şi negru de fum la presiuni de peste 115 kbari şi temperaturi de peste 2 000°C, s-a constatat formarea de diamant (cristalite de 1 μ) cu randamente de pînă la 70%. După grafit SP-1, cel mai bine se comportă unele sorturi de negru de fum (Statex, Kosmos 40). Vieza de formare este foarte mare la început, după care scade mult datorită unui efect de nucleare. Se formează diamant şi la încălzirea la 2 000°C şi 150 kbari, timp de 15 min, a unor substanţe ca fluoren, camfen, zaharoză, camfor, adamantan, polietilenă.
În produse a fost identificată prin spectre de raze X o nouă formă de carbon, şi anume carbon 4δ.

Wentorf, R. H. J. Phys. Chem., **69**, nr. 9, sept. 1965, p. 3 063–3 069.

Proprietăţile optice ale CaF_2 în intervalul 170–600 mμ

Berman, L. V. şi Jukov, A. G. Optika Spektrosk., **19**, nr. 5, noiemb. 1965, p. 783–787.

Limitele şi posibilităţile utilizării metodelor roentgenografice la studiul naturii legăturilor chimice în cristale

Sirota, N. N., Gololobov, E. M., Seleg, A. U. şi Olehnovici, N. M. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 673–1 683.

Conductibilitatea electrică a azotatului de potasiu topit

Angell. C. A. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 9, sept. 1965, p. 956–957.

Solubilităţile în apă ale *n*-dodecanolului, *n*-hexadecanolului şi *n*-octadecanolului determinate printr-o nouă metodă

Krause, F. P. şi Lange, W. J. Phys. Chem., **69**, nr. 9, sept. 1965, p. 3 171–3 174.

CATALIZĂ

Utilizările industriale multilaterale ale catalizatorului Cu-ZnO-Al_2O_3. S-a cercetat activitatea catalizatorului Cu-ZnO-Al_2O_3 (folosit curent în sinteza metanolului), în procesul de hidrogenare a acetonei la izopropanol şi a aldehidei crotonice la butanol. Cercetările s-au efectuat în intervalul de temperatură de 110—200°C, stabilindu-se variaţia scăderii masei catalizatorului în timpul reducerii acestuia în funcţie de temperatură. S-au determinat constantele reacţiei şi energia de activare pentru procesul de hidrogenare a acetonei.

Kotowski, W. Przemysl Chem., 44/10, nr. 10, oct. 1965, p. 558—560.

Combustia catalitică a etilenei pe CuO. Efectul metodelor de preparare a catalizatorului. Observîndu-se că activitatea catalizatorilor de cupru diferă după procedeul de preparare a catalizatorului, s-a studiat combustia catalitică a etilenei, la concentraţii mici, pe CuO. În acest scop au fost preparaţi cinci catalizatori diferiţi de CuO, variindu-se cantitatea de KOH adăugată soluţiei apoase de azotat de cupru în limitele ± 50% faţă de cantitatea stoichiometrică pentru reacţia completă la $Cu(OH)_2$. Viteza de combustie a fost calculată cu ecuaţia empirică de viteză $r = kP_E^n$ (unde k este constanta vitezei de reacţie, P_E — presiunea parţială a etilenei la orice punct în reactor şi n — ordinul de reacţie). Ordinul de reacţie care corelează cel mai bine datele pentru toţi catalizatorii a fost $n = 0{,}6$. Rezultatele experimentale au arătat că activitatea catalizatorului descreşte cu creşterea cantităţii de KOH (peste 25% faţă de cantitatea stoichiometrică) folosite la prepararea lui. De asemenea, suprafaţa catalizatorului, precum şi tăria mecanică a peletelor de catalizator cresc cu creşterea cantităţii de KOH utilizate.

Koutsoukos, E. P. şi Nobe, K. Ind. Eng. Chem., Product Res. Develop., 4, nr. 3, sept. 1965, p. 153—157.

Un nou catalizator Ziegler. Au fost preparaţi catalizatori heterogeni de polimerizare prin depunerea în vid de straturi subţiri de metale de tranziţie pe halogenuri anorganice. Sărurile anhidre pulverulente ($CoCl_2$, $CoBr_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$), uscate la 400—425°C, la 10^{-5} mm col. Hg, sub agitare magnetică, au fost acoperite cu straturi de metal (Ti, V, Zr) vaporizat prin încălzire electrică. Catalizatorii au fost verificaţi prin polimerizarea propilenei în heptan cu $(C_2H_5)_2$ Al drept catalizator. Cu Ti/$CaCl_2$ (0,39 mg metal/g sare) se obţin randamente de 90%, din care 45% insolubil în izooctan. Mai prezintă activitate catalitică Ti/$CaBr_2$, Ti/$MgCl_2$ şi Ti/$FeCl_2$.

Short, G. A. şi Shokal, E. C. Polymer Letters B3, nr. 10, oct. 1965, p. 859—862.

Studii de chemisorbţie şi de cataliză pe catalizatori de cobalt pe suport. Se studiază chemisorbţia hidrogenului şi hidrogenoliza catalitică a etanului pe catalizatori de cobalt pe suport (SiO_2, Al_2O_3, SiO_2—Al_2O_3, carbon). S-a constatat că suportul are o influenţă însemnată asupra activităţii catalitice a cobaltului, depăşind cu mult diferenţele în gradul de dispersie al metalului; astfel, la SiO_2 şi Al_2O_3 constanta de viteză a hidrogenolizei este $1{,}47—1{,}21.10^{-3}$ mol/g. h, pe cînd la SiO_2—Al_2O_3 este $2{,}08.10^{-5}$. Ordinul de reacţie pentru toţi catalizatorii este 1 faţă de C_2H_6, dar variază între —0,4 (Al_2O_3) şi —0,8 (SiO_2). Energia de activare este aproximativ egală (28,6—30,8 kcal/mol) pentru suporţii oxidici, dar foarte diferită (18,3 kcal/mol) pentru carbon, indicînd o diferenţă majoră în rolul suporţilor.

Yates, D. J., Sinfelt, J. H. şi Taylor, W. F. Trans, Faraday Soc., **61**, nr. 9, sept. 1965, p. 2 044—2 049.

Obţinerea aldehidei propionice prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului *n*-propilic. Metoda clasică de obţinere a aldehidelor, care se bazează pe oxidarea alcoolilor respectivi cu bicromat de potasiu şi acid sulfuric, prezintă o serie de deficienţe, dintre care coroziunea aparaturii şi imposibilitatea realizării procedeului în sistem continuu sînt cele mai importante.

Pe baza proprietăţilor catalitice de dehidrogenare ale oxidului de zinc şi folosindu-se adaosuri de oxid de magneziu şi de oxid de crom pentru a conferi oxidului de zinc o stabilitate şi o activitate mai bună, s-au studiat condiţiile de dehidrogenare catalitică a alcoolului *n*-propilic în prezenţa acestui catalizator. Pentru a uşura desorbţia aldehidei propionice de pe suprafaţa oxidului de zinc, ceea ce reprezintă etapa determinantă de viteză a procesului, se adaugă la amestecul catalitic cantităţi mici de Na_2O.

Pe baza acestui amestec (ZnO—95%, Cr_2O_3—3%, MgO—2% şi Na_2O—0,38%) se obţin, la 400—430°C, randamente în aldehidă propionică de 62%, catalizatorul păstrîndu-şi activitatea constantă timp de 143 ore, fără regenerare.

Borunova, N. V., Freidlin, L. H., Holmer, O. M. şi Novikova, E. S. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Him. nr. 10, oct. 1965, p. 1 845—1 849.

CINETICĂ

Cinetica dehidrogenării catalitice a butanului la butilene. Se studiază cinetica dehidrogenării butanului la butilene, pe catalizator aluminiu-crom-potasiu, într-o instalaţie cu strat mobil de catalizator. Din datele experimentale, la un timp de staţionare a catalizatorului de 15 şi 30 min, la viteze volumare de 500—3 000 h^{-1} şi la 525—550°C, viteza de reacţie este proporţională cu presiunea parţială a butanului, după relaţia:

$$W = K \cdot P_{C_4H_{10}} \left(1 - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{P_{C_4H_{10}} \cdot K_p} \right) \frac{l_{C_4H_8}}{l_{cat} \cdot h} \qquad (1)$$

în care K este constanta de viteză globală, iar K_p — constanta de echilibru dată de relaţia:

$$\lg K_p = -\frac{5\,924{,}3}{T} + 2{,}9064 \lg T - 0{,}611 \cdot 10^{-3} T - $$

$$-0{,}2445 \cdot 10^{-6} T^2 + 0{,}1117 \cdot 10^{-9} T^3 - 1{,}2077 \pm 0{,}03 \qquad (2)$$

valabilă între 600 şi 1 000°K. Constanta de viteză K are valori între 160 (525°C) şi 900 (550°C).

Ecuaţia (1) este valabilă pe un interval larg (grad de transformare 7—32%, presiune parţială a butanului 0,1—0,8 at). Energia de activare este de 46 ± 3 kcal/mol. Compoziţia butilenelor obţinute nu depinde de condiţiile de reacţie şi este aproape de compoziţia de echilibru.

Hodakov, I. S., Minacev, H. M. şi Sterligov, O. D. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **165**, nr. 2, noiemb. 1965, p. 344—346.

Cinetica cristalizării hidrotermale a corindonului. La studiul experimental al cineticii cristalizării hidrotermale a corindonului, drept parametri variabili s-au ales temperatura, orientarea germenilor de cristalizare, gradul de umplere a autoclavei şi căderea de temperatură Δt între zonele de creştere şi dizolvare. Într-o serie separată de experienţe s-a studiat solubilitatea Al_2O_3, ceea ce a permis evaluarea influenţei suprasaturării asupra vitezei de creştere a cristalelor de corindon.

Pe baza rezultatelor obţinute s-au calculat energiile de activare ale creşterii laturilor (1120) şi (1011) şi s-au tras concluzii preliminare asupra fazei limitative a cristalizării hidrotermale a Al_2O_3.

Kuzneţov, V. A. Kristallografiia, **10**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 663—667.

Obţinerea unui hidroperoxid polimer şi studiul cineticii descompunerii acestuia. Hidroperoxizii polimeri, care servesc drept iniţiatori ai reacţiilor de copolimerizare, în care se păstrează structura catenei principale, prezintă un deosebit interes practic şi teoretic. Din această categorie face parte şi hidroperoxidul de policumilenetil, care a fost sintetizat pe baza reacţiei de condensare dintre izopropilbenzen şi dicloretan, în prezenţă de clorură de aluminiu, şi oxidat ulterior cu oxigen, în prezenţă de peroxid de benzoil. Conţinutul grupelor hidroperoxidice a fost determinat pe cale iodometrică.

Pe baza studiului cinetic de descompunere a acestui hidroperoxid în toluen, la diferite temperaturi, s-au stabilit următoarele valori pentru constantele de viteză ale acestor reacţii: $2{,}79.10^{-5}$ s^{-1} pentru 130°C, $4{,}0.10^{-5}$ s^{-1} pentru 140°C şi $5{,}78.10^{-5}$ s^{-1} pentru 150°C, reacţia fiind de ordinul 1.

Energia de activare pentru descompunere este de 3,5 kcal/mol, valoare relativ scăzută, avînd în vedere că energia de legătură *R*O—OH este de 35 kcal/mol.
Existînd indicaţii că descompunerea homolitică a hidroperoxidului de cumen este sensibil accelerată în prezenţa unor combinaţii nesaturate, s-a studiat viteza descompunerii hidroperoxidului sintetizat în prezenţă de stiren, obţinîndu-se într-adevăr valori mai mari pentru constantele de viteză la diferite temperaturi (de exemplu la 130°C—$1{,}77 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), reacţia fiind de data aceasta de ordinul 2.

Kolesnikov, G. S. şi Ciucin, A. E. Visokomol. Soedin., 7, nr. 10, oct. 1965, p. 1 753—1 757.

Date cinetice ale reacţiei de izomerizare a *n*-pentanului pe catalizator de platină. Studiul cinetic al reacţiei de izomerizare a *n*-pentanului pe catalizator de platină a fost efectuat sub presiune de hidrogen, stabilindu-se influenţa presiunilor parţiale ale *n*-pentanului şi hidrogenului asupra vitezei acestei izomerizări. Într-o lucrare anterioară a fost stabilită influenţa raportului molar hidrogen: *n*-pentan, a presiunii de lucru, a temperaturii şi a vitezei volumare a *n*-pentanului asupra randamentului de izomerizare.
Se stabileşte că viteza reacţiei în condiţiile amintite este direct proporţională cu presiunea parţială a *n*-pentanului pînă la 10 atm pentru o presiune parţială a hidrogenului de 30 atm şi invers proporţională cu presiunea parţială a hidrogenului între 15 şi 75 atm, pentru o presiune parţială a *n*-pentanului de 5 atm.
Pe baza acestui studiu s-au putut elabora condiţiile optime de efectuare a reacţiei pe scară industrială, care constau într-o presiune totală de 35—40 atm, presiunile parţiale ale *n*-pentanului şi hidrogenului fiind de 10, respectiv 25—30 atm.

Bursian, N. R. şi Volnuhina, N. K. J. Prikl. Him., **38**, nr. 10, oct. 1965, p. 2 273—2 278.

Aspecte cinetice ale polimerizării ciclohexadienei-1,3 cu catalizatori anionici. Comportarea ciclohexadienei-1,3 în prezenţa unor catalizatori de polimerizare anionică este diferită de cea a dienelor conjugate liniare, datorită structurii sale particulare, care este propice pentru reacţia de metalare şi, în continuare, pentru cea de aromatizare. Pornind de la această premisă, a fost analizată cinetica reacţiei de polimerizare a acestei diene ciclice în prezenţa următoarelor sisteme catalitice: triclorura de titan-trietilaluminiu, tetraclorura de titan-trietilaluminiu şi butillitiul. Toţi aceşti catalizatori furnizează polimeri cu mase moleculare limitate, fapt ce se poate atribui, probabil, aciditătii atomilor de hidrogen în poziţia α faţă de legăturile duble, iar conversiile relativ scăzute se datoresc fie unor complecşi stabili cu metalele tranziţionale, fie aromatizării ciclohexadienei metalate.
În ceea ce priveşte structura polimerilor obţinuţi, analiza spectrelor IR ale produsului de oxidare arată clar un amestec de configuraţii 1,4 şi 1,2.
Faptul că polimerul conţine atomi de carbon terţiar în poziţia α faţă de legătura dublă explică uşurinţa cu care se oxidează (chiar în prezenţă de fenil-β-naftilamină), dînd astfel produse complet insolubile.

Martinato, A., Chauvin, I. şi Lefebvre, G. Bull. Soc. Chim. France, nr. 10, oct. 1965, p. 2 800—2 807.

Aplicarea metodei de evaluare neliniară la analiza datelor cinetice obţinute cu ajutorul unui reactor integral. A fost studiată posibilitatea obţinerii unei ecuaţii de viteză de reacţie cu ajutorul metodei de regresiuni neliniare aplicată la datele cinetice provenite de la un reactor integral. Metoda a fost aplicată, ca exemplu, la cinetica sintezei metanolului $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$. Se arată că ea este eficace chiar cînd se dispune numai de jumătate din datele experimentale disponibile pentru evaluarea neliniară. Au fost examinate avantajele şi economiile ce se pot realiza cu acest tip de analiză a unor date.

Cappelli, A. şi Dente, M. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 068—1 072.

Reacţii de propagare la copolimerizarea stirenului şi a *p*-clorstirenului de către acidul percloric. Cinetica comopolimerizării *p*-clorstirenului de către acidul percloric în dicloretan este similară celei a stirenului, dar cu o valoare mai redusă a constantei de viteză de propagare la 25°C (k_p = 290 1/mol.min, faţă de 1 050 1/mol.min, pentru stiren). Din compoziţia copolimerilor cu stiren se deduc pentru rapoarte de reactivitate valorile r_1 (stiren) = 2,0 ± 0,2, r_2 (*p*-clorstiren) = 0,43 ± 0,05, asemănătoare celor găsite pentru catalizatori Friedel-Crafts. Din aceste valori şi din constanta reacţiei de homopropagare se deduc, pentru constantele de propagare încrucişată, valorile k_{12} = 525 1/mol.min şi k_{21} = 670 1/mol.min. Specia activă pentru propagare derivată de la stiren este mai activă decît cea derivată de la *p*-clorstiren, efectul fiind invers decît cel aşteptat, dacă ele ar fi ioni de carboniu liberi. Se propune un mecanism complex, implicînd, eventual, specii psudocationice şi perechi de ioni.

Brown, G. R. şi Pepper, D. C. Polymer, **6**, nr. 9, sept. 1965, p. 497—501.

Determinarea schemei cinetice de piroliză a etanului

Brodski, A. M. Vestn. Akad. Nauk SSSR, **35**, nr. 10, oct. 1965, p. 40—45.

Oxidarea butenelor pe catalizatori de oxid cupros

Popova, E. N., Rojkova, E. V. şi Gorovatski, I. B. Ukr. Him. J., **31**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 015—1 025.

Modele cinetice pentru reacţii heterogene consecutive

Shah, M. J. şi Davidson, B. Ind. Eng. Chem (Intern. Edition), **57**, nr. 10, oct. 1965, p. 18—23.

Studiul cinetic al reacţiilor dintre anilină şi *n*-butilamină cu 2,4-dinitrofluorbenzen

Bunett, J. F. şi Garst, R. H. J. Am. Chem. Soc. **87**, nr. 17, sept. 1965, p. 3 875—3 879.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii asupra acidului silicic şi sărurilor sale. O curbă N mai completă. Toate curbele care exprimă relaţia dintre timpul de gelifiere şi *p*H-ul soluţiilor de acid silicic, obţinute pînă în prezent, au formă de N, cu un maxim în partea stîngă, la un *p*H mai mic, şi un minim în partea dreaptă, la un *p*H mai mare; însă, conform teoriei propuse cu privire la polimerizarea acidului silicic, curba ar trebui să aibă un maxim şi două minime. În studiul întreprins, drept agent acidifiant a fost folosit acidul sulfuric. Timpul de gelifiere a fost determinat pe soluţii de silicat de sodiu care conţin fluorură de potasiu a cărei concentraţie este de zece ori mai mică decît aceea a silicatului. Curba timp de gelifiere, funcţie de *p*H, obţinută în acest caz este mai completă, în sensul că la stînga maximului mai apare încă un minim în plus faţă de minimul din domeniul unui *p*H mai mare. Acest lucru este în concordanţă cu postulatul după care în soluţii puternic acide există cationi de acid silicic; cînd numărul acestor cationi este egal cu numărul de molecule neutre de acid silicic, viteza de polimerizare va fi mai mare.
Din valorile *p*H ale acestor două minime au fost calculate constantele vitezei de gelifiere a acidului silicic în prezenţa ionilor de fluorură.

Tai, A. P., Chen, Y. S. şi Chu, T. Sci. Sinica, **14**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 425—1 430.

Triciclopentadienil-plutoniu. Prin reacţia plutoniului cu clor şi tetraclorură de carbon la 880°C se obţine triclorura de plutoniu pură, izolată prin sublimare, care, la 70°C în topitură de $Be(C_5H_5)_2$, trece în triciclopentadienil-plutoniu:

$$2PuCl_3 + 3Be(C_5H_5)_2 \rightarrow 2Pu(C_5H_5)_3 + 3BeCl_2$$

După sublimarea excesului de diciclopentadienilberiliu, se izolează în vid înaintat, la 140—165°C, compusul plutonic cu randament de 60%. Acesta este extrem de sensibil la aer şi solubil ca monomer în benzen. Se topeşte la circa 180°C şi se descompune la 195°C. Din datele spectrale se deduce că legătura metal-ciclopentadienil are un caracter puternic ionic.

Baumgärtner, F., Fischer, E. O., Kanellakopulos, B. şi Laubereau, P. Angew. Chem., 77, nr. 19, oct. 1965, p. 866—867.

Noutăţi despre bioxidul de siliciu şi utilizările lui în tehnica modernă. După unele consideraţii teoretice, privind diagrama de stare revăzută şi modificările cristaline ale bioxidului de siliciu, se enumeră o serie de aplicaţii moderne ale sticlei de cuarţ, ceramicii de cuarţ şi fibrelor de cuarţ, indicîndu-se şi tehnologiile de fabricare a acestor produse.

Kainarski, I. S. J. Vses. Him. Obsc. im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 519—525.

Obținerea sulfului de înaltă puritate. Se expun procedeele actuale de obținere a sulfului de puritate ridicată. Pe baza experimentărilor efectuate se compară eficacitatea diferitelor procedee, ca: cristalizarea sulfurii de carbon, distilarea, sublimarea fracționată în vid, topirea zonară, oxidarea chimică cu amestec de acizi și descompunerea termică a impurităților. Procedeul cel mai avantajos îl constituie oxidarea cu un amestec de $H_2SO_4 + HNO_3$ la temperatură ridicată (150—300°C), urmată de distilare și extracție cu apă bidistilată.

Jindra, J., Husek, M., Men J. Chem. Prûmysl, **15/40**, nr. 9, sept. 1965, p. 535—537.

Reacții pe bioxid de titan; fotooxidarea amoniacului

McLean, W. R. și Ritchie, M. J. Appl. Chem., **15**, nr. 10, oct. 1965, p. 452—460.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Tehnica sublimării controlate și utilizarea acesteia pentru creșterea cristalelor de hexamină. Se descriu aparatura și tehnica de lucru folosite pentru creșterea cristalelor de hexamină (hexametilentetraamină) prin procedeul sublimării controlate. Folosind patru zone de temperaturi controlate, au fost obținute monocristale mari (circa 2 cm^3) de hexamină, care, datorită proprietăților lor electrice și optice, pot găsi aplicații importante în construcția laserelor.
Tehnica folosită poate fi aplicată și pentru obținerea altor tipuri de monocristale, în special din materiale care prezintă o presiune de vapori > 0,1 mm la temperaturi nu prea ridicate.

Gottlieb, G. E. J. Electrochem. Soc. **112**, nr. 9, sept. 1965, p. 903—906.

Influența impurităților asupra deformațiilor plastice ale monocristalelor de germaniu. Variația în funcție de temperatură și timp a limitei superioare de curgere a germaniului pur și a germaniului aliat fără dislocații se găsește în concordanță cu teoria cinetică a dislocațiilor. Alierea siliciului cu o impuritate donoare scade energia de activare a dislocațiilor și ridică întrucîtva valoarea constantei cinetice *n*, în timp ce impuritățile acceptoare exercită o influență contrarie. Au fost deduse ecuațiile care exprimă procesele de mai sus.

Milvidski, M. G., Osvenski, V. B. și Stolearov, O. G. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 9, sept. 1965, p. 1 449—1 453.

Unele particularități ale obținerii peliculelor de germaniu prin metoda «sandviș» în sistem închis. Apariția metodei «sandvis» a creat noi posibilități pentru obținerea peliculelor monocristaline (epitaxiale) de semiconductoare. Sînt descrise o metodă și instalația de obținere a peliculelor de germaniu în sistem închis. Ca sursă și suport s-au folosit plăcuțe monocristaline de germeniu de tip *n*, cu o rezistență specifică de 40 ohmi. cm, orientate paralel cu planul cristalografic (111). Aceste plăcuțe pot reacționa cu iodul gazos conform reacțiilor:

$$Ge + J_2 \rightarrow GeJ_2 \quad (1)$$

$$Ge + 2J_2 \rightarrow GeJ_4 \quad (2)$$

$$2GeJ_2 \rightarrow Ge + GeJ_4 \quad (3)$$

Spre deosebire de procedeul cu hidrogen, metoda descrisă permite realizarea unor viteze de creștere mai mari (pînă la 7 μ/min).

Kurbatov, B. S., Rakova, E. V. și Kurov, G. A. Kristallografiia, **10**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 756—757.

Cele mai actuale probleme ale electrochimiei semiconductoarelor

Tiagai, V. A. și Pleskov, I. V. Elektrohimiia, **1**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 167—1 173.

Metoda reacțiilor de transport în chimia semiconductoarelor

Lujnaia, N. P., Iarembaș, E. I., și Medvedeva, Z. S. Vestn. Akad. Nauk. SSSR, **35**, nr. 10, oct. 1965, p. 49—54.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

O nouă metodă de determinare a limitelor de inflamabilitate a unor amestecuri gazoase de clor și hidrogen. Creșterea de presiune datorită exploziei unor amestecuri gazoase este funcție liniară de concentrația uneia dintre componentele reactive ale amestecului. Determinarea presiunii de explozie în funcție de bogăția amestecului dă limita de inflamabilitate, prin extrapolarea dreptei presiune-compoziție. Pe baza acestui criteriu au fost determinate limitele de inflamabilitate la presiunea atmosferică și temperaturi între −60 și +110°C ale unor amestecuri binare și ternare de gaze. De asemenea a fost studiat efectul gazelor inerte asupra limitelor de inflamabilitate a amestecurilor gazoase.

Van Diest, J. și de Greef, R. Ind. Chim. Belge, **30**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 195—1 203.

Înlocuirea fosfatului cu sulfat de calciu la fabricarea acidului fosforic. La fabricarea acidului fosforic au loc pierderi de P_2O_5, mai ales datorită încorporării de P_2O_5 în cristale de sulfat de calciu neleșiabile. Independent de forma hidratată în care sulfatul de calciu cristalizează, creșterea concentrației în ioni de Ca^{2+} și în ioni de HPO_4^{2-} cauzează o mărire a gradului de substituție a fosfatului în sulfatul de calciu. Sînt indicați factorii care cauzează modificările de concentrație și se discută consecințele acestor modificări. S-a stabilit că modificări de parametri care măresc substituția sînt însoțite în mod obișnuit de o înrăutățire a condițiilor de cristalizare.

Dahlgren, S. E. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 776—777.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Amonizarea superfosfatului în pat fluidizat. Prezența acidului liber în superfosfat are un efect nedorit asupra unora dintre caracteristicile fizice ale produsului, cum ar fi, de exemplu, capacitatea de aglomerare și proprietățile higroscopice; de asemenea poate cauza coroziunea instalațiilor. Aceste proprietăți nedorite sînt eliminate, în general, prin neutralizare cu amoniac sau carbonat de sodiu, sau prin adăugare de făină de fosforit. Dintre aceste procedee, o importanță deosebită prezintă neutralizarea cu amoniac (amonizarea).
Este descris procedeul de amonizare în pat fluidizat. El permite fabricarea unei game de îngrășăminte bazate pe superfosfat sau superfosfat triplu. Prin folosirea unui amestec gazos amoniac-aer produsul este uscat în mare parte și de căldura de reacție. Eficacitatea absorbției amoniacului este extrem de mare și, totodată, este eliminată necesitatea de a recupera amoniacul din gazele care părăsesc reactorul. Procesul poate fi aplicat și la tehnologia îngrășămintelor cu azot și fosfor, dacă soluții concentrate de săruri de amoniu sau uree sînt injectate direct în patul fluidizat de superfosfat în timpul operației de amonizare.

Trojan, J. și Vaněcek, V. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 756—759.

Dizolvarea rocii fosfatice în amestecuri de acizi sulfuric și fosforic. Au fost studiați factorii care influențează dizolvarea rocii fosfatice în amestecuri de acid sulfuric și acid fosforic, stabilindu-se condițiile pentru obținerea acidului fosforic pe cale umedă. Viteza de dizolvare a rocii a fost măsurată în amestecuri apoase de acizi sulfuric și fosforic de diferite concentrații. Din datele de viteză cît și din cercetări microscopice ale resturilor de rocă nedizolvată rezultă că dizolvarea slabă ar fi cauzată de nucleația de $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ pe suprafața particulelor de rocă, nucleație care, la rîndul ei, este legată de gradul de suprasaturare al soluției. (Prin grad de suprasaturare s-a definit raportul dintre constantele produsului de solubilitate aparent și la echilibru.) Cînd gradul de suprasaturare este apropiat de 1, nu are loc nucleația hemihidratului; cînd este de circa 2,5 hemihidratul precipită, dar roca este dizolvată ; cînd este mai mare de 2,5 depunerea hemihidratului pe particulele de rocă întîrzie dizolvarea rocii. De aici rezultă că cunoașterea solubilității sulfatului de calciu în amestecuri de acizi sulfuric și fosforic permite găsirea compoziției care să producă dizolvarea rocii.

Gilbert, R. și Moreno, E. C. Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **4**, nr. 4, oct. 1965, p. 368—371.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Reextracția fracționată al metalelor din săpunuri polimetalice. A fost pus la punct un nou procedeu pentru reextragerea metalelor din săpunurile polimetalice ce conțin Fe, Cu și Ni, obținute în urma extracției. Reextracția s-a efectuat cu soluții de H_2SO_4, obținîndu-se randamente ridicate de extracție. Se dă schema tehnologică a instalației.

Ghelperin, N. I., Pebalk, V. L., Rozov, V. N., Zamîșleaev, V. G., Sokolova, T. O., Milovanova, I. B. și Epișeva, M. S. Țvetn. Metal., **38**, nr. 10, oct. 1965, p. 41—48.

Extragerea metalelor neferoase şi rare din turtele plumboase prin procedeul sulfatizării. În urma prelucrării hidrometalurgice a oxizilor Wälz şi a prafurilor volatile din uzinele de plumb şi de zinc se obţin turte ce conţin Pb, Zn, Cd, Cu şi diferite metale rare, în special indiu. A fost elaborat un proces tehnologic original de prelucrare a turtelor, bazat pe sulfatizarea acestora sub formă de pulpă în cuptor de fluidizare. În acest scop turtele se amestecă cu electroliţi epuizaţi de la electroliza zincului sau cu acid sulfuric şi se introduc în cuptorul de fluidizare, unde au loc evaporarea apei, granularea şi sulfatizarea materialului. În urma leşierii s-au obţinut următoarele randamente de extragere: 88% In, 60% Cu, 80% Zn, 68% Cd.

Snurnikov, A. P., Ţîb, P. P., Pusiko, A. G., Fişman M. A, şi Fedulova, V. T. Ţvetn. Metal., **38**, nr. 9, sept. 1965, p. 36–41.

Precipitarea germaniului din soluţii acide. Drept reactiv pentru precipitarea germaniului din soluţii acide s-a folosit dihidroxiazobenzenul, care precipită cantitativ germaniul din soluţiile impurificate de sulfură de zinc. La o aciditate ridicată a soluţiilor, reactivul prezintă o selectivitate destul de ridicată: numai Sb şi Sn (iar prin adsorbţie, şi SiO_2) precipită împreună cu germaniul. Utilizarea dihidroxiazobenzenului este în special avantajoasă în cazul soluţiilor cu un conţinut ridicat de Ge (> 10 mg/l) la temperatura de 60–70°C.

Krynicki, J. şi Hanus, D. Rudy Metall Niezelazne, **10**, nr. 10, sept. 1965, p. 475–478.

Studiul evaporării wolframului, molibdenului şi tantalului în vid. Au fost studiate vitezele de evaporare ale wolframului, molibdenului şi tantalului în vid, într-o instalaţie universală, prevăzută cu pompă de zeolit şi trapă de captare a uleiului, ceea ce a permis menţinerea vidului dorit în spaţiul de lucru al aparatului.
Rezultatele experimentale arată că în intervalul de 10^{-4}–-10^{-6} mm col. Hg, prezenţa şi compoziţia gazelor reziduale influenţează apreciabil viteza de evaporare a metalelor studiate la temperaturi ridicate. În intervalul 10^{-6}–10^{-7} mm col. Hg, influenţa lor devine mai redusă.
Deosebirile constatate între vitezele de evaporare şi pantele dreptelor trasate în coordonate lg $P + 10^4/°K$ arată că, cu micşorarea vidului, evaporarea metalelor studiate are loc predominant sub formă de oxizi.

Golubţov, I. V. şi Nesmeianov, A. N. Vestn. Mosk. Univ., **20**, ser. II, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 31–33.

Prelucrarea hidrometalurgică a concentratelor oxidice de nichel-cobalt. Se descrie un nou flux tehnologic complet şi se dă schema tehnologică pentru extragerea nichelului şi cobaltului din concentrate oxidice. Procedeul a fost integrat pe un flux tehnologic existent de extragere a cobaltului, nichelului şi cuprului din subprodusele metalurgiei cuprului şi a plumbului. El constă în tratarea cu soluţii amoniacale, urmată de reducerea cu hidrogen pentru extragerea nichelului şi din formarea unui complex de amine solubile pentru extragerea cobaltului.

Maschmeyer, D. şi Benson, B. Can. Mining. Met. Bull. **58**, nr. 641, sept. 1965, p. 931–938.

Contribuţii la valorificarea industrială a deşeurilor cu taliu

Malek, Zd. Chem. Průmysl, **15**/40, nr. 9, sept. 1965, p. 535–537.

Comportarea electrochimică a indiului. I. Procesul catodic

Pcelnikov, A. P. şi Losev, V. V. Elektrohimiia, **1**, nr. 9, sept. 1965, p. 1 058–1 063.

Obţinerea unor straturi fine de carbură de zirconiu prin electroforeză

Saniţkaia, I. S., Ekimenko, T. M. şi Jivulina, L. I. J. Prikl. Him., **38**, nr. 10, oct. 1965, p. 2 222–2 226.

RADIOCHIMIE

Folosirea elementelor radioactive pentru controlul fabricaţiei. În cadrul dezvoltării automatizării proceselor industriale, elementele radioactive au căpătat o serie de utilizări în traductoare, bazate pe transformarea radiaţiilor emise de fenomenele ai căror parametri trebuie măsuraţi într-o altă formă, mai uşor de măsurat. Se exemplifică folosirea elementelor radioactive pentru măsurători de nivel, densitate şi grosime şi se expun noi posibilităţi de utilizare.

Margolinas, M. Energie nucl., **7**, nr. 6, sept.-oct. 1965, p. 340–345.

Polimerizarea prin iradiere gamma a acrilonitrilului în prezenţă de aditivi solizi. Se descriu încercări de polimerizare a acrilonitrilului la 26 şi −78°C cu radiaţii gama, cu doze – debit de $2–3 \cdot 10^5$ rad./h, în prezenţă de aditivi cu diverse proprietăţi electrice, compoziţii chimice şi suprafeţe specifice. În fază lichidă, viteza de polimerizare este mult mărită de aditivi cu suprafeţe specifice mari (alumină, silice), depinzînd însă şi de natura lor chimică. Influenţa catalitică scade la ridicarea temperaturii de iradiere şi depinde de temperatura de degazare a aditivului. Oxidul de zinc pe suport de alumină măreşte viteza de polimerizare, în timp ce oxidul de nichel o reduce.

Provoost, F. Polymer, **6**, nr. 10, oct. 1965, p. 515–521.

Producerea de acetilenă prin radioliza metanului

Johnsen, R. H. J. Phys. Chem., **69**, nr. 9, sept. 1965, p. 3 218–3 219.

Efectul iradierii asupra oxizilor refractari. Cazul oxidului de uraniu

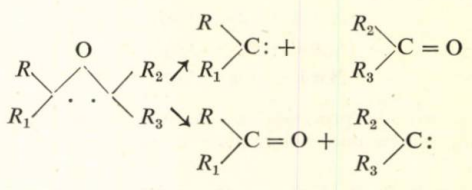
Delmas, R. Energie Nucl., **7**, nr. 6, sept.-oct. 1965, p. 354–363.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza aminelor din seria barenului şi neobarenului. Pînă în prezent nu se cunosc amine din această serie care conţin grupa NH_2 la atomul de carbon din ciclul barenic.
Pornind de la clorurile acide ale acizilor din această serie de compuşi s-au obţinut azidele respective şi azoturâ de sodiu. Prin încălzirea azidelor în soluţie de toluen s-au obţinut izocianaţii respectivi, care, fără o purificare prealabilă, trec direct la încălzire, în prezenţă de acid sufuric concentrat, în amine.
Aceste amine au proprietăţi bazice foarte slabe şi sînt solubile în acid sulfuric concentrat, din care precipită la diluare cu apă. Bazicitatea slabă a aminelor este condiţionată, după toate probabilităţile, nu numai de efectul atrăgător de electroni al nucleului barenic, dar şi de factori sterici.
Se indică formulele, proprietăţile şi analiza elementară a acestor combinaţii.

Zaharkin, L. I. şi Kalinin, V. N. J. Obsc. Him., **35**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 882–1 883.

Formarea fenilcarbenelor la fotoliza feniloxiranilor. La fotoliza *trans*-stilbenoxidului în soluţie de 2-metil-2-butenă s-a obţinut, cu un randament de 90%, un amestec 1 : 1 de *cis*- şi *trans*-2,2,3-trimetil-1-fenilciclopropan. Aceeaşi derivaţi ciclici s-au obţinut şi la fotoliza trifeniloxiranului în acelaşi dizolvant. Se poate presupune că sintezele decurg prin intermediul unui biradical:



care se descompune în carbena şi combinaţia carbonilică respectivă.
Din amestecul de reacţie s-a putut izola, de asemenea, oxetanul, format din benzaldehidă şi 2-metil-2-butenă.
Identificarea produselor de reacţie a fost realizată pe cale de cromatografie gaz-lichid.

Kristinsson, H., şi Griffin, G. W. Angew. Chem., **77**, nr. 19, oct. 1965, p. 859–860.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea epoxizilor în uleiuri şi grăsimi. Metoda uzuală pentru analiza acizilor epoxi se bazează pe determinarea cantităţii de acid clorhidric necesară deschiderii inelului oxiranic în dizolvanţi neapoşi, fiind însă puţin sensibilă şi de loc specifică.

Metode mai recente se bazează atît pe cromatografia gaz-lichid şi în strat subţire, cît şi pe analiza colorimetrică a lui Bentz şi Fioriti, care recomandă acidul picric pentru determinarea urmelor de epoxizi în grăsimi.
În lucrare sînt descrise toate aceste trei metode, făcîndu-se o apreciere comparativă asupra rezultatelor obţinute. În acest scop s-a sintetizat epoxistearatul de metil prin oxidarea oleatului de metil şi purificarea produsului obţinut prin cristalizare din acetonă la −20°C şi ulterior pe o coloană cromatografică. S-a constatat că metoda colorimetrică este simplă, sensibilă şi reproductibilă, obţinîndu-se rezultate similare cu cea cromatografică în strat subţire. Metoda cromatografică gaz-lichid dă rezultate mai mici, ceea ce se poate atribui descompunerii epoxiesterului pe coloană.

Hassan, M. M. şi Lea, C. H. Chem. Ind. (London) nr. 42, oct. 1965, p. 1 760–1 761.

Aparat de măsură pentru analiza termică diferenţială a răşinilor sintetice. Se descriu o aparatură originală şi principiul metodei de analiză termică diferenţială aplicată la răşini sintetice, pe baza căreia se pot stabili unele amănunte asupra compoziţiei materialului respectiv şi a proceselor ce au loc la încălzirea sau răcirea lui. Aparatura constă dintr-un bloc metalic introdus într-un cuptor electric. Blocul metalic este prevăzut cu patru orificii pentru introducerea substanţelor de analizat. Termoelementele din cele patru probe sînt astfel dispuse încît diferenţa de temperatură dintre două probe este dublată.
Se redau rezultatele analizei termice diferenţiale pentru trei probe de răşini: polistiren, tetrafluoretilenă şi policlorură de vinil. Dacă prima dintre acestea se caracterizează printr-o stabilitate termică redusă şi un grad de cristalinitate redus, teflonul este stabil din punct de vedere termic şi prezintă domenii de cristalinitate evidente; policlorura de vinil se caracterizează printr-o exotermicitate mare a reacţiei de descompunere.
În cazul cînd în domeniul de descompunere a substanţei analizate curba de înregistrare ia o alură anormală, aceasta se datoreşte formării unor picături sau bule de aer, în care caz se recomandă amestecarea probei de analizat cu o pulbere inertă.

Keil, G. Kunststoffe, 55, nr. 10, oct. 1965, p. 797–799.

Celulă ieftină de temperatură joasă pentru spectrul vizibil şi ultraviolet. Se descriu o celulă simplă pentru temperatură joasă şi un vas Dewar pentru studiul spectroscopic al lichidelor în domeniul vizibil şi ultraviolet. Partea superioară a aparatului (vas Dewar, robinet cu trei căi, tub susţinînd celula) este din sticlă Pyrex, iar partea inferioară (celula şi mantaua exterioară) din cuarţ. Aparatul este ieftin, simplu de construit, uşor de curăţat şi adaptabil, cu modificări minore, la toate tipurile de spectrofotometre.

Rose, W. B., Nebgen, J. W. şi Metz, F. I. Rev. Sci. Instr. 36, nr. 9, sept. 1965, p. 1 319–1 320.

Temperaturile de fierbere şi volumele de retenţie ale hidrocarburilor C_9–C_{18}. Au fost determinate volumele de retenţie, în cazul cromatografiei de gaz-lichid pe lichide siliconice şi elastomeri siliconici (la 234–300°C) a 36 de alcani, cicloalcani şi alchilcicloalcani C_9–C_{22} şi arilcicloalcani şi a 38 de hidrocarburi aromatice mono- şi polinucleare izolate şi condensate, substituite cu alchil şi cicloalchil C_9–C_{18}. Hidrocarburile cercetate fierb în intervalul 130–330°C. Din corelarea volumelor de retenţie au fost deduse temperaturile de fierbere, la 760 mm col. Hg, pentru 19 hidrocarburi.

Gerber, M. I., Terentieva, E. M., Orlova, V. S. şi Kondratiev, V. P. Neftehimiia, 5, nr. 5, oct. 1965, p. 776–785.

Studii cu ajutorul cromatografiei de gaze asupra urmelor în fracţiunile de olefine C_2–C_4. Fracţiunile de olefine C_2–C_4 rezultate la cracarea benzinelor conţin componente acetilenice, iar fracţiunile C_3–C_4, componente 1,2-diolefinice, care, fiind deranjate, trebuie îndepărtate înainte de prelucrarea acestor fracţiuni la poliolefine. Pentru controlul procedeelor de rafinare şi al purităţii monomerilor olefinici, a fost aplicată cromatografia de gaze. Au fost cercetate diferite faze lichide asupra selectivităţii lor cu privire la separarea acetilenei/olefine. De asemenea, au fost studiate detectoarele cu argon de diferite provenienţe, în privinţa sensibilităţii la identificarea unor urme de substanţe.

Reinhak, S., Döring, C. E., Schmid, G., Schneller, D., Stürtz, H. şi Werner, E. Chem. Tech. (Berlin), 17, nr. 11, noiemb. 1965, p. 688–692.

Determinarea polarografică a diaminelor alifatice. S-a pus la punct o metodă polarografică indirectă pentru determinarea diaminelor, bazată pe formarea bazelor Schiff în urma reacţiei dintre gruparea aminică şi acetonă în mediu alcalin.
Eroarea relativă a metodei nu trece de ± 3%. Metoda poate fi aplicată pentru analiza monomerilor în producţia de fibre sintetice.

Ignatiev, I. S. Zavodsk. Lab., 31, nr. 10, oct. 1965, p. 1 188–1 190.

Determinarea cantităţilor mici de mercur în substanţe organice.
Analytical Methods Committee. Analyst, 90, nr. 1 074, sept. 1965, p. 515–530.

Stadiul actual al complexometriei. I. Determinarea metalelor tetra- şi trivalente
Pribil, R. Talanta, 12, nr. 10, oct. 1965, p. 925–939.

Informaţii economice

★

În R.S.F. Iugoslavia se prevede o extindere a capacităţii de producţie a îngrăşămintelor fosfatice atît pentru acoperirea nevoilor proprii cît şi pentru exportul acestora în R. P. Polonă, conform unei convenţii recent încheiate prin care aceasta din urmă va achiziţiona circa 1 mil. t îngrăşăminte fosfatice în decurs de cinci ani.
În acest scop se vor extinde exploatările miniere de metale neferoase de la Bor şi Maidanpek, precum şi instalaţia de acid sulfuric de la Prahovo, care va atinge 500 000 t/an. Tot la Prahovo se va extinde şi instalaţia de acid fosforic la o capacitate de 130 000 t/an, producţia acesteia fiind utilizată pentru o producţie de superfosfat triplu de 300 000 t/an, precum şi pentru o instalaţie de 10 000 t/an tripolifosfat de sodiu. Capacitatea de producţie a superfosfatului simplu se va mări la 150 000 t/an.

★

Planul de dezvoltare a economiei naţionale a Uniunii Sovietice pe anul 1966 prevede o creştere a producţiei industriale de 6,7%. Producţia de energie electrică din acest an va depăşi 560 miliarde kWh, ceea ce reprezintă o creştere de 11,3% în comparaţie cu anul 1965. Extracţia de combustibil va creşte cu 12,3%, în anul 1966 produsele petroliere şi gazele urmînd să reprezinte 53,5% din totalul combustibililor folosiţi. Extracţia de ţiţei va atinge în acest an 264 mil. t, iar cea de cărbune 598 mil. t. Ca şi în anii trecuţi, industria chimică va cunoaşte o mare dezvoltare, producţia ei urmînd să crească în acest an cu 12%. Producţia de materiale plastice, cauciuc sintetic, fibre sintetice şi îngrăşăminte chimice va cunoaşte creşteri importante.
Producţia de oţel va creşte în acest an cu 6,3%, în

comparaţie cu anul 1965, urmînd să atingă 96 mil. t.

★

În R. P. Bulgaria s-a pus la punct un procedeu continuu de fabricare a fenotiazinei de înaltă puritate pornind de la difenilamină şi sulf. Cei doi reactanţi sînt introduşi continuu într-un reactor, adăugîndu-li-se fie 0,1% iod, fie 0,3% clorură de aluminiu drept catalizator. Printr-o reglare foarte îngrijită a temperaturii în reactor se obţin o zonă de topire rapidă şi o zonă de reacţie izotermă, care permit realizarea unui timp minim de staţionare a produselor. Încălzirea se realizează cu ajutorul unei băi de ulei, a cărei temperatură este riguros controlată. Hidrogenul sulfurat care se degajă din masa de reacţie asigură acesteia o amestecare corespunzătoare. Randamentele obţinute sînt de 98—99%, în raport cu difenilamina.

★

Prima uzină bulgară de semiconductoare a fost pusă în funcţiune anul trecut la Botevgrad. În această uzină se vor produce diode, redresoare cu germaniu şi diverse tranzistoare.

★

În vederea creşterii producţiei agricole numeroase fabrici în China au fost profilate pe producţia de îngrăşăminte, insecticide şi ierbicide, maşini şi utilaje agricole.
Un număr mare de fabrici din Sanghai cooperează în vederea construirii unei serii de instalaţii pentru producţia de îngrăşăminte cu azot. Fiecare instalaţie va trebui să realizeze o capacitate de producţie de 25 000 t amoniac/an, care vor da, la rîndul lor, 100 000 t sulfat de amoniu/an. Concomitent vor fi reconstruite şi mărite un număr de instalaţii mari şi mici de îngrăşăminte în diferite părţi ale ţării. Astfel, la uzina de îngrăşăminte chimice Kirin, în nordul Chinei, care este considerată cea mai mare producătoare de îngrăşăminte cu azot a ţării, se măresc instalaţiile pentru producţia şi utilizarea amoniacului de sinteză. În urma acestor extinderi, care vor fi terminate în anul 1966, producţia uzinei va creşte cu circa 50%. În provincia Yunnan, în sud-estul Chinei, au intrat în funcţiune şapte uzine de produse chimice, transformate în vederea dublării producţiei de îngrăşăminte cu fosfor.
În provincia Kwantung, în sud-estul ţării, sînt în curs de modernizare diferite instalaţii de îngrăşăminte chimice, în vederea măririi producţiei şi îmbunătăţirii calităţii. La Wuhan, în estul Chinei centrale, a fost recent pusă în funcţiune o uzină de amoniac sintetic, cu o capacitate de 2 000 t/an.

★

În Uniunea Sovietică sînt în curs de montaj o serie de unităţi industriale contractate din import.
Firma franceză Kestner montează o instalaţie de obţinere a sodei caustice conform unui nou procedeu. Noua instalaţie, care va intra în producţie în anul 1967, va produce 66 000 t sodă caustică/an. Valoarea investiţiilor se ridică la 17 mil. franci.
Societatea franceză ENSA livrează U.R.S.S. o fabrică de amoniac cu o capacitate de 1 200 t/zi. Valoarea contractului respectiv este de 23 mil. franci.
Societatea italiană Pirelli Lastex livrează Uniunii Sovietice o instalaţie de obţinere a fibrelor elastice. Valoarea contractului este de 600 000 mil. lire italiene.

★

Conform ultimelor investigaţii se apreciază că rezervele siriene de fosfaţi se ridică la minimum 150 mil. t. Guvernul sirian intenţionează să construiască în viitorul apropiat o uzină de îngrăşăminte cu fosfor. Investiţiile care se vor face pe bază de credit se ridică la 60 mil. lire siriene.

★

R. P. Ungară furnizează Greciei o instalaţie completă pentru obţinerea magnezitei. Noua instalaţie, care este în curs de montaj, are o capacitate de 20 000 t/an.

★

Producţia totală de acid sulfuric a Marii Britanii s-a ridicat la 3 135 233 t (faţă de 2 881 298 t în anul 1964). Din această cifră, 2 796 067 t au fost obţinute prin procedeul de contact şi 339 166 t au fost obţinute prin procedeul de cameră. Materiile prime folosite pentru această producţie s-au repartizat procentual astfel:

sulf importat	50,6
sulf produs sau recuperat în Anglia	4,2
hidrogen sulfurat, sulfat feros, nămoluri sulfuroase (în S activ)	1,0
pirite	11,7
oxizi reziduali	8,9
anhidride	17,3
concentrate de zinc	6,3

★

Recent, firma Molybdenum Corporation of America din S.U.A. a început să producă oxid de europiu. Producţia anuală a noii instalaţii este de 2 700 kg oxid de europiu/an. Valoarea investiţiei se ridică la 1,5 mil. dolari.
Preţul de cost al oxidului de europiu revine la 1,22 dolari/g. Oxidul de europiu se foloseşte la fabricarea tranzistoarelor pentru televizoarele în culori.

★

Producţia de clor a R.F.G. continuă să crească din anul 1950 în medie cu 13% anual. Faţă de cererile mereu crescînde de clor se consideră că producţia va continua să crească şi în viitorii ani cu un spor anual mediu de 10%.
O mare parte din clorul fabricat este furnizat industriei chimice organice după o repartizare procentuală:

hidrocarburi clorurate	36
intermediari pentru materiale plastice	20
coloranţi şi intermediari pentru industria de medicamente	16
acid clorhidric	8
cloruri metalice	7
diverse	13

★

Întreprinderea italiană « Snia Viscosa » va construi în sudul Italiei cinci uzine chimice care urmează să intre în funcţiune în anul 1969. Uzina principală din acest complex produce caprolactamă şi va avea o capacitate de 40 000 t/an. Procedeul de fabricaţie va folosi ca materie primă toluen. Celelalte uzine vor furniza: amoniac, şi acid sulfuric. Amoniacul va fi, de asemenea, utilizat de întreprinderile care produc îngrăşăminte.
În prezent, Italia importă caprolactamă pentru a asigura nevoile întreprinderilor producătoare de fibre de nylon. În 1964 s-au importat în Italia circa 18 000 t caprolactamă. În prezent consumul de caprolactamă în Italia reprezintă circa 45 000 t/an.

★

Compania de stat PETROMIN intenţionează să creeze în Arabia Saudită o industrie petrochimică care va utiliza ca sursă de energie şi materie primă gazele naturale. Conform unor convenţii încheiate cu două firme americane, în regiunea estică a ţării urmează să fie construite două uzine pentru fabricarea amoniacului şi sulfului, cu capacitatea de 600 t, respectiv 35 t/zi.
De asemenea se va construi o uzină pentru fabricarea policlorurii de vinil, cu o capacitate de 60—100 000 t/an.
În viitor se proiectează construirea unor uzine pentru fabricarea acetilenei, etilenei şi negrului de fum.

★

Industria petrochimică a continuat să se dezvolte pe plan mondial în anul 1965 într-un ritm susţinut.
Numărul instalaţiilor petrochimice noi în curs de construcţie în ţările capitaliste este de 289, din care în S.U.A. 70 de instalaţii, în Japonia 38 de instalaţii, în R. F. Germană, 20 de instalaţii, în Anglia 19 instalaţii, iar în Canada şi India fiecare cu cîte 16 instalaţii. În S.U.A., în industria petrochimică primul loc îl ocupă instalaţiile pentru sinteza amoniacului. Capacitatea de producţie la sfîrşitul anului 1965 a atins circa 13 mil. t, iar în acest an se vor pune în funcţiune noi instalaţii cu o capacitate de producţie de 2,6 mil. t. La sfîrşitul anului 1966, capacitatea totală de producţie a amoniacului nu va atinge 15,6 mil. t, cît rezultă din însumarea celor două valori, ci o valoare mai mică, întrucît se întrevede că în acest an o serie de instalaţii de amoniac existente, de capacităţi mici, nemaiputînd rezista concurenţei, vor fi dezafectate.
La sfîrşitul anului 1965 au fost puse în funcţiune cîteva instalaţii noi cu capacităţi nominale de cîte 1 000 t/zi, iar pentru anul 1967 se preconizează punerea în funcţiune a unei instalaţii cu o capacitate de producţie de

1 500 t/zi. Majoritatea noilor instalaţii de amoniac au fost integrate în uzine de îngrăşăminte, în vederea obţinerii de azotaţi, uree şi alte produse. În prezent, în S.U.A., din producţia totală de amoniac circa 80% este destinată agriculturii, restul de 20% fiind utilizat în principal la fabricarea nylonului, nitrilului acrilic, polimerilor pe bază de uree, industriei explozivilor.

Un loc important în noile instalaţii îl ocupă producţia de etilenă, care se află în continuă creştere, ca urmare a cererilor mereu crescînde de etilenoxid şi clorură de vinil, pentru acest din urmă produs noile instalaţii pornind în principal de la etilenă prin oxiclorurare. Propilena, care va rezulta ca subprodus la obţinerea etilenei, va fi utilizată la fabricarea propilenoxidului, a nitrilului acrilic şi a polipropilenei. De asemenea, se preconizează valorificarea propilenei la tetramerul acesteia, în vederea utilizării lui ca materie primă pentru industria de detergenţi.

În ceea ce priveşte fracţiunea C_4, dinamica de creştere a capacităţilor de producţie a fost ceva mai lentă. Totuşi, firma Firestone îşi măreşte capacitatea de producţie de cauciuc polibutadienic cu 17 000 t, iar firma Goodrich şi-a triplat capacitatea de producţie de cauciuc polibutadienic la uzina de la Orange. De asemenea, la Baton Rouge firma Enjoy Chemical a construit o nouă instalaţie de butadienă.

În domeniul hidrocarburilor aromatice şi la cicloalcanilor trebuie remarcată sporirea producţiei de benzen, de *p*-xilen şi de ciclohexan, ultimele două produse fiind în principal solicitate de creşterea producţiei de fibre sintetice.

În Anglia, printre noile instalaţii petrochimice de mare capacitate trebuie menţionată o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 900 000 t/an, care se prevede a intra în funcţiune în anul 1967 la Billingham.

În Australia anul acesta se va pune în funcţiune o instalaţie pentru obţinerea etilenei cu o capacitate de producţie de 70 000 t/an, iar în India se construiesc cîteva instalaţii de uree, care vor fi puse în funcţiune în cursul anului viitor.

★

Întreprinderea de importuri tehnice din R. P. Chineză a încheiat cu firma britanică Scott Bader & Co. Ltd. un contract pentru livrarea unei instalaţii complete pentru fabricarea răşinilor poliesterice armate cu fibre de sticlă de tip Crystic. Contractul prevede, de asemenea, construirea laboratoarelor şi clădirilor-anexă, precum şi licenţa pentru producţia şi aplicarea acestor materiale plastice armate.

★

Uniunea Sovietică a contractat achiziţionarea din Franţa a unei instalaţii pentru concentrarea sodei caustice tip Kestner, cu o capacitate de producţie de 66 500 t/an. Instalaţia va fi pusă în funcţiune în anul 1967. Valoarea furniturii este de 3,4 mil. dolari.

O altă firmă franceză s-a obligat să livreze o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 200 t/zi, a cărei valoare este estimată la 23 mil. dolari.

O firmă vest-germană construieşte o instalaţie pentru fabricarea unui îngrăşămînt complex: NPK: 17—17—17 cu o capacitate de producţie de 460 000 t/an. Această uzină urmează să fie pusă în funcţiune în anul 1967.

★

Un consorţiu englez va livra Uniunii Sovietice o instalaţie pentru fabricarea peroxizilor, care va fi amplasată la Kazan. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 2 350 t/an. Această unitate urmează a fi pusă în funcţiune în anul 1968.

★

În R. P. Chineză a fost construită şi pusă în funcţiune în cursul anului trecut o instalaţie pentru fabricarea fibrelor sintetice de tip vinilon cu ajutorul unor firme japoneze. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 30 t/zi.

★

Pentru separarea heliului din gazele naturale în care acesta se găseşte, în S.U.A. s-a pus la punct o metodă interesantă care înlocuieşte vechile procedee de lichefiere care necesitau temperaturi foarte coborîte.

Noul procedeu constă în adsorbţia heliului din amestec, în condiţii date de presiune şi temperatură, pe microbaloane folosite în trecut la umplerea rezervoarelor de lichide pentru a reduce pierderile de evaporare. Microbaloanele sînt nişte sferule de sticlă poroasă foarte mici şi goale în interior. Prin trecerea unui curent de gaze ce conţin heliu peste aceste microbaloane, numai heliul difuzează prin pereţii acestora şi umple interiorul sferelor pînă ce presiunea parţială din interior este egală cu cea din exterior. Prin reîncălzire şi reducerea presiunii, heliul difuzează din interiorul microbaloanelor în exterior, acestea putînd fi reutilizate.

★

Între Uniunea Sovietică şi Austria s-a încheiat la sfîrşitul anului trecut o convenţie comercială pentru perioada 1966-1970, din care rezultă că U.R.S.S. va livra Austriei, printre alte produse chimice, 4 000 t/an cauciuc sintetic, 40 000 t/an îngrăşăminte potasice, precum şi materii prime pentru industria lacurilor şi vopselelor, precum şi pentru industria de medicamente în valoare de 750 000 $ în 1966, cu o creştere de pînă la 1,1 mil. $ în 1970. În schimbul acestor produse, Austria va livra anual alte produse chimice, printre care figurează 1 000 t polistiren/an, 4 000—6 000 t fibre sintetice/an, materii prime pentru industria de medicamente în valoare de 400 000 $/an, precum şi materii prime pentru industria de lacuri şi vopsele în valoare de 2,6 mil. $ în 1966, cu o creştere de pînă la 3,3 mil. $ în 1970.

★

Producţia industriei chimice din R. P. Polonă a crescut în primul semestru al anului 1965 cu 18,5%, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1964, depăşind cu 2,8% indicele de creştere planificat.

Producţia de îngrăşăminte chimice a crescut în primul semestru al anului 1965 cu 18 000 t substanţă activă. Pentru asigurarea materiilor prime necesare îngrăşămintelor fosfatice s-a contractat importul de fosfaţi naturali cu R.A.U. în compensare cu livrarea de echipament minier. De asemenea, R. P. Polonă a contractat cu Marocul pentru perioada 1965—1970 achiziţionarea a 4 mil. t roci fosfatice şi concentrate de minereuri ale metalelor neferoase. În compensaţie R. P. Polonă va livra o serie de instalaţii, printre care şi o instalaţie de electroliză pentru fabricarea clorului şi hidroxidului de sodiu. Un alt contract a fost încheiat cu Tunisul pentru achiziţionarea de roci fosfatice în valoare de 17 mil. dolari, livrînd în compensaţie echipament minier. Cu Israelul R. P. Polonă a încheiat un contract pentru achiziţionarea de săruri de potasiu şi alte produse chimice în schimbul exportului de utilaje, produse agricole, geamuri şi bunuri de consum. Cu Franţa, R. P. Polonă a încheiat o nouă convenţie pe cinci ani prin care Franţa va livra Poloniei instalaţii industriale, fibre sintetice, produse chimice, cereale şi laminate de oţel în schimbul cărbunelui şi al unor produse chimice.

★

În Italia societatea Edison preconizează construirea a două uzine pentru fabricarea acidului tereftalic necesar fabricării de fibre poliesterice. Prima, cu o capacitate de 20 000 t dimetiltereftalat/an, va intra în funcţiune în anul 1967, prin procedeul Amoco. A doua instalaţie, care va fi pusă în funcţiune ulterior, va dispune de o capacitate de producţie de 20 000 t acid tereftalic pur/an folosind tot procedeul Amoco.

★

În Anglia se preconizează introducerea aplicării directe a amoniacului în sol prin injectare. Această metodă se aplică în S.U.A. de douăzeci de ani, consumul actual de amoniac lichid injectat în sol atingînd în prezent 1,5 mil. t/an. Preluată din S.U.A. acum 15 ani de către Danemarca, această metodă a necesitat o perioadă de zece ani pentru punerea la punct, utilare şi extindere. Cu cîţiva ani în urmă a început să fie introdusă în Franţa, iar experienţa cîştigată în punerea la punct a utilajelor pentru injectare se apreciază că va scurta durata de introducere a acestei metode în Anglia.

OROSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

Cărți noi

TONCA, E. și MĂTASĂ, C.

Tehnologia modernă a azotului legat. București, Editura tehnică, 1965, 484 p., 260 fig., 61 tabele, format 250×170 mm.

Modificările esențiale și rapide în industria de azot au dus la inexistența în țările industriale a unor uzine producătoare numai de amoniac sau de acid azotic. Combinarea schemei de fabricație a acestor produse de bază cu a altor linii tehnologice care să permită fie valorificarea unor materii prime convenabile cu obținerea de subproduse prețioase, fie îmbinarea cu fabricarea altor produse derivate din acestea s-a impus pretutindeni. S-au realizat totodată multiple produse finite al căror preț este incomparabil mai ridicat decît al produselor inițiale. Asistăm astfel la crearea de mari uzine care, în loc să aparțină «sectorului anorganic», producînd amoniac și acid azotic, livrează cele mai diferite produse organice de la intermediari pînă la materiale plastice sau fibre sintetice. Această valorificare superioară a materiilor prime a fost posibilă numai prin îmbinarea sintezei anorganice cu cele mai fine sinteze organice, ceea ce sub aspect economic se traduce și prin economii însemnate datorită valorificării imediate a produselor (fără a necesita transportul și depozitarea lor), reducerilor de construcții la utilaje, folosirii utilităților disponibile între aceste fabricații. Lipsa subproduselor sau deșeurilor nevalorificate completează aceste aspecte economice.

Acest tablou nu schimbă caracterul esențial al industriei de azot, și anume acela de producătoare de îngrășăminte. Dimpotrivă, asistăm la modificarea acestui specific prin livrarea de îngrășăminte bogate în azot și de mare eficacitate — ureea etc. —, dezvoltîndu-se producția acestora în dauna azotaților. Aceste cerințe mereu crescînde de îngrășăminte superioare cu azot și de produse de bază pentru sinteze organice au impus modificări esențiale în tehnologia de fabricare a amoniacului și a acidului azotic concentrat.

Tuturor acestor aspecte le este consacrată lucrarea de față. Pe baza unui material de nivel superior sînt studiate procesele care au loc în diverse fabricații ale acestei industrii. Nu lipsesc studii de structură a materiei pentru aprofundarea procesului de sinteză respectiv. Desigur, în considerațiile teoretice asupra acestor procese sînt pe larg studiate termodinamica și cinetica reacției de sinteză, catalizatorii și mecanismele de reacție. Factorii care influențează procesul au constituit o preocupare specială, și astfel descrierea diverselor procedee este mult ușurată. Pentru compararea procedeelor aplicate industrial, se dau numeroase bilanțuri de materiale, subliniind eficacitatea și avantajele aplicării acestora în funcție de condiții locale specifice. Nu a fost omis nici studiul conducerii automate a proceselor pentru asigurarea unei productivități și rentabilități maxime. Compararea critică a diverselor procedee și sublinierea în mod deosebit a tendințelor de dezvoltare actuale constituie un merit al autorilor. Totodată, aspectele economice, dinamica producției pe plan mondial și a prețurilor de vînzare sînt bine expuse, completînd privirea de ansamblu asupra acestor fabricații.

În acest mod sînt prezentate sinteza amoniacului cu diverse procese de obținere a gazului de sinteză, fabricarea acidului azotic cu diferite metode de obținere a acidului concentrat, sinteza acidului cianhidric și a nitrililor, amidelor și lactamelor, aminelor, nitro- și nitrozoderivaților, esterilor acizilor azotic și azotos. Evident că vastitatea deosebită a domeniului nu a permis să fie dezvoltate în egală măsură toate fabricațiile produselor obținute prin valorificarea amoniacului sau acidului azotic, sau a dus chiar la omiterea expunerii fabricării sărurilor, în special a azotatului de amoniu, aspecte de care ar trebui să se țină seamă într-o ediție viitoare.

Lucrarea este interesantă de consultat pentru inginerii din industria chimică.

CREANGĂ, O. și CISMĂRIȚA, A.

Tehnica securității muncii în industria chimică. București, Editura tehnică, 1965, 299 p., 90 fig., 20 tabele, format 235×165 mm.

În această carte sînt tratate problemele generale de protecția muncii în industria chimică și măsurile de tehnica securității în unele sectoare de producție. Au fost cuprinse în ansamblu măsurile necesare pentru asigurarea condițiilor optime de muncă. Complexitatea acestor măsuri apare mai dificilă în condițiile unei diversități foarte mari de tehnologii chimice. De aceea nu au putut fi cuprinse în lucrare decît numai principiile generale de protecție a muncii și indicații cu caracter informativ care să servească pentru orientare. Sînt abordate problemele de tehnica securității muncii la depozitarea substanțelor importante pentru industrii chimice, care prezintă pericole de explozii, aprindere, accidentarea manipulanților etc. Lista acizilor de care s-au ocupat autorii se rezumă însă la acidul sulfuric și acidul azotic, lipsind complet acizii clorhidric, clorsulfonic, fosforic sau acetic etc. Problemele legate de depozitarea și manipularea acestora sînt uneori deosebit de dificile și importante pentru fabricații de mare capacitate. De asemenea, trecerea în revistă a aspectelor legate de tehnica securității muncii la încărcarea, descărcarea și transportul materialelor ar fi trebuit să cuprindă în primul rînd aspectele legate de operațiile la cisternele de transport al produselor chimice în stare lichidă, or acestea sînt foarte sumar sau de loc tratate.

Autorii au dezvoltat problemele legate de combaterea zgomotului, de condițiile de iluminare în industrie, precum și de ventilația în încăperile industriale. Deși tratate în general, această accentuare este binevenită, ca și abordarea problemei protecției la instalațiile electrice, deoarece acestea sînt aspecte comune tuturor tehnologiilor chimice. Totodată s-a acordat o deosebită atenție problemelor de tehnica securității la exploatarea instalațiilor sub presiune.

Dintre problemele legate de efectuarea diferitelor operații în industria chimică se distinge modul în care a fost tratată protecția muncii la valțuri și calandre; la alte operații, pentru a lăsa să se întrevadă pericolele posibile, pe lîngă norme generale se dau și descrieri de utilaje.

Analiza surselor de nocivități și pericole de explozii, incendii și accidentare în diverse procese tehnologice chimice ar fi trebuit mult dezvoltată în fabricațiile abordate. De asemenea ar fi fost necesară completarea materialului cu unele fabricații importante, ca: industria acidului clorhidric, a îngrășămintelor și sărurilor minerale, a industriilor organice de sinteză etc. Deși pentru unele fabricații, ca de exemplu fabricarea oxigenului, acetilenei, s-a acordat o atenție mare tratării aspectelor de tehnica securității, în alte industrii, de exemplu în industria acidului azotic și azotaților, aceste aspecte apar contrastant de redus abordate. De asemenea, ar fi fost necesar să se dezvolte măsurile specifice de tehnica securității în fabricația azotatului de amoniu, care ridică probleme speciale, ca și celelalte fabricații amintite.

Cartea se încheie cu un capitol consacrat măsurilor generale pentru prevenirea incendiilor și exploziilor.

MANNING, J.

An introduction to chemical industry (O introducere în industria chimică), Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh - New York - Paris - Frankfurt, 1965, format 130×195 mm, 272 p.

Cartea, așa cum arată și titlul, cuprinde o serie de informații asupra tehnologiei chimice și asupra unor sectoare ale industriei chimice. Ca atare, ea începe cu o descriere relativ sumară a cîtorva procese fundamentale, ca: transportul materialelor solide, lichide și gazoase, transferul de căldură, diferite tipuri de separări de produse etc. indicîndu-se în fiecare caz echipamentele comerciale, precum și cîțiva factori fizici și chimici necesari proiectării lor. Într-un capitol special se arată etapele de dezvoltare a unui proces tehnologic pînă să ajungă la scară industrială. Ca exemplificări, sînt descrise apoi cîteva producții chimice: fabricarea acidului sulfuric, a acidului azotic, producția hidrogenului din hidrocarburi, fabricarea unor îngrășăminte (cu azot, cu fosfor), industria petrochimică etc.

O atenție deosebită se acordă problemelor organizatorice și economice din industria chimică. În încheiere este prezentată industria chimică în Marea Britanie.

Cartea, scrisă la un nivel mediu, poate fi ușor înțeleasă de studenții din primul an, care găsesc în ea informații utile asupra industriei chimice.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministeruiui Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefcn 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 De cembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1845

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei
Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică
Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă

PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Săruri de fosfatare:
Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece
Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite
Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la frictiune

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

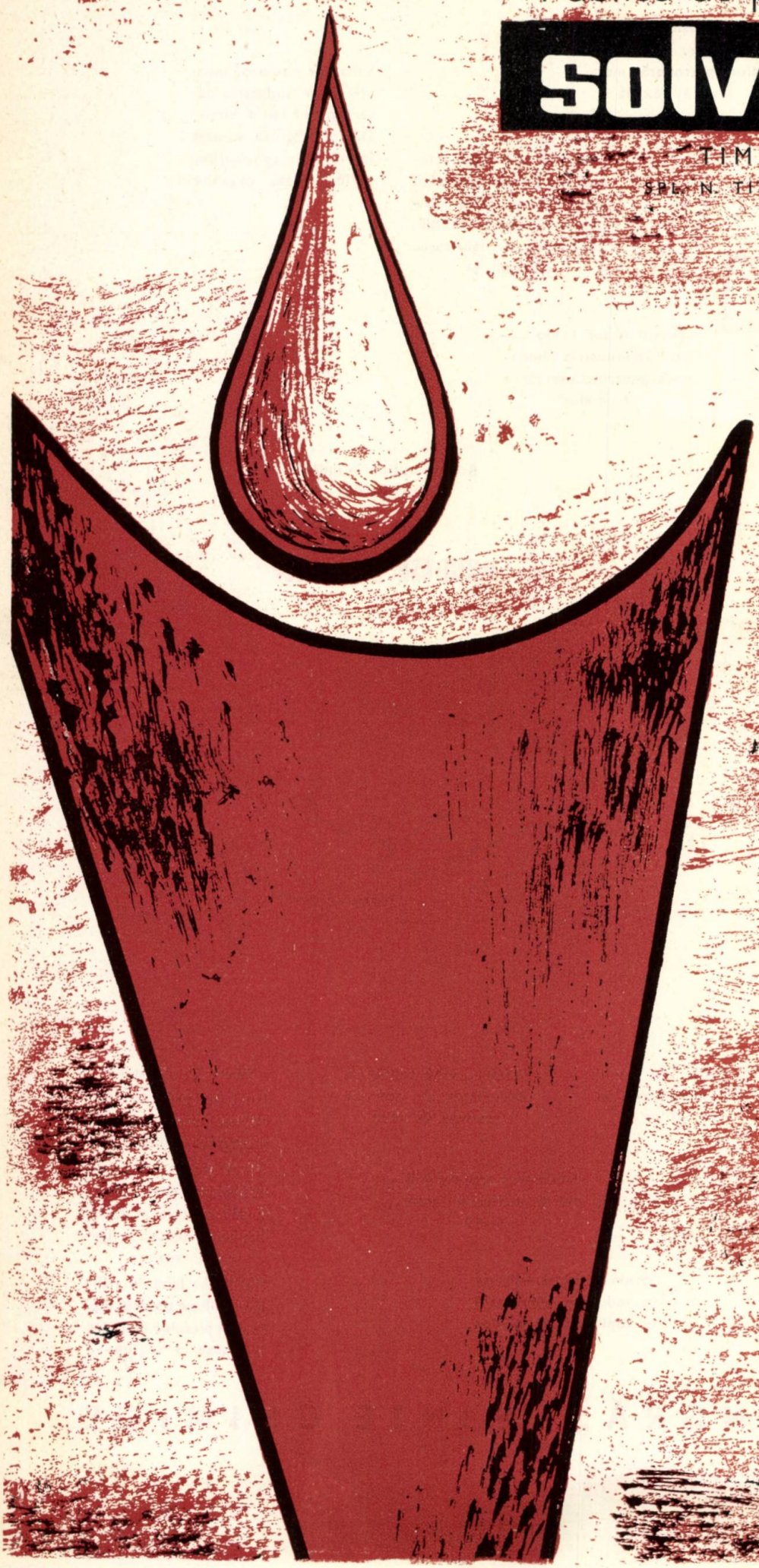
UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Fabrica de produse chimice

solventul

TIMIȘOARA

STR. N. TITULESCU, nr. 31



Dizolvanți:

Acetonă.
Butanol.
Spirt din butanol.

Plastifianți:

Dibutilftalat.
Ftalat mixt cu alcooli C_5—C_6.
Dioctilftalat.
Diizooctilftalat.
Ftalat mixt cu alcooli C_7—C_9.
Dinonilftalat.
Ftalat mixt cu alcooli C_{10}—C_{11}.
Diizooctilsebacat.
Diizooctiladipat.
Ulei de floarea-soarelui epoxidat.

Alte produse:

Acid lactic tehnic 50%.
Acid lactic tehnic 80%.
Carbonat de calciu tehnic.
Anhidridă ftalică.

ANTI-BIOTIQUES FABRIQUÉS EN ROUMANIE

Produits conformes aux pharmacopées internationales de premier ordre:

Livrés sous forme de:

antibiotiques conditionnés pour la voie orale ou l'introduction parentérale

Chlorotetracycline chlorhydrate Èrythromycine-Base, Tetracycline-Base, penicilline G sel de potassium

STREPTOMYCINE SULFATE, TETRACYCLINE-BASE, EFITARD ®

(Flacons contenant un mélange de pénicilline-procaïne, **300 000 unités** internationales et de péniciline **G** sel de potassium **100 000 unités** internationales)

PROPAMICIN ® (flacon contenant un mélange de pénicilline-procaïne **300 000 unités** internationales, péniciline **G**, sel de sodium **100 000 unités** internationales et streptomycine sulfate 0,5 g).

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Exportateur:

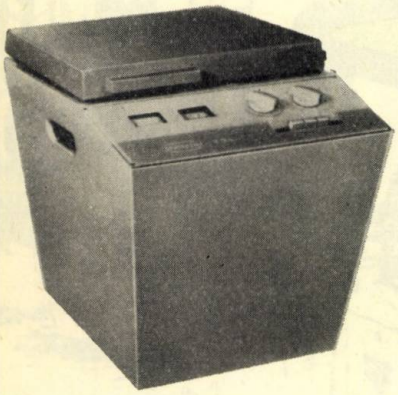
CHIMIMPORT

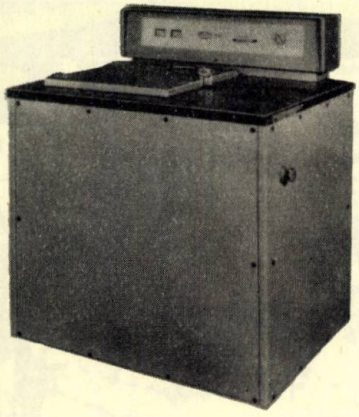
BUCAREST — ROUMANIE

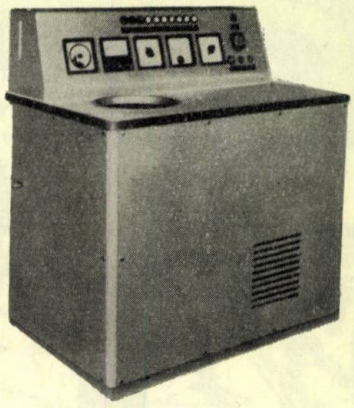
10, BD. REPUBLICII B. P. 525 Télex: 184 et 185

Téléphone: 16.06.36 Télégrammes: CHIMIMPORT — Bucarest

JANETZKI







CENTRIFUGELE JANETZKI SÎNT CONSACRATE CA APARATE PENTRU LABORATOARELE MEDICALE CHIMICE ŞI BIOLOGICE !

CENTRIFUGA DE LABORATOR PENTRU ZAHARURI TIP TZ 1

Turaţie ..... 2 900 rot/min
Cîmp gravitaţional ..... 520 g

CENTRIFUGĂ MICROHEMATO-CRITICĂ TIP TH 1

Turaţia rotorului hematocritic ..... max. 16 000 rot/min
Turaţia microrotorului .... max. 20 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului hemato-critic ..... max. 18 500 g
Cîmpul gravitaţional al microrotorului ..... max. 18 000 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 4

Turaţie ..... max. 3 200 rot/min
Cîmp gravitaţional ..... max. 1 200 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 20

Turaţie ..... max. 6 400 rot/min
Cîmp gravitaţional ..... max. 4 500 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 22

Turaţia rotorului oscilant .. max. 3 400 rot/min
Turaţia rotorului excentric max. 4 800 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant ..... max. 2 000 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric ..... max. 3 250 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 23

Turaţia 4 × 100 ml..... max. 6 000 rot/min
6 × 100 ml..... max. 6 500 rot/min
Cîmpul gravitaţional
4 × 100 ml..... max. 5 600 g
6 × 100 ml..... max. 5 800 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 24

Turaţie ..... max. 16 000 rot/min
Cîmp gravitaţional ..... max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ CU SOCLU TIP S 60

Turaţia rotorului oscilant .. max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric . max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte ..... max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant ..... max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric..... max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţie înalt max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ DE RĂCIRE TIP K 60 ŞI K 60 S (SIMILARE CU TIPUL S 60)

Tip K 60 cu agregat de răcire de 500 kcal/h ;
Tip K 60 S cu agregat de răcire de 1 250 kcal/h.

Temperaturile minime	K 60	K 60 S
pentru rotorul oscilant		
4 × 1 000 ml	±0	−15°C
4 × 250 ml	−2	−22°C
pentru rotorul excentric		
8 × 250 ml şi 6 × 500 ml	−5	−25°C
pentru dispozitivul de turaţii înalte rotorul pentru 6 × 20 şi 12 × 10 ml	±0	−8°C

Turaţia rotorului oscilant .. max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric . max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte ..... max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant ..... max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric..... max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţii înalte max. 21 500 g

ULTRACENTRIFUGĂ PREPARATIVĂ TIP VAC 60, CU COMANDĂ ELECTRONICĂ

Turaţie ..... max. 60 000 rot/min
Cîmp gravitaţional ..... max. 300 000 g
Vidul în camera rotorului.. 5×10^{-2} Torr
Temperatura minimă în camera rotorului..... −20°C

Firma HEINZ JANETZKI K. G. Leipzig

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

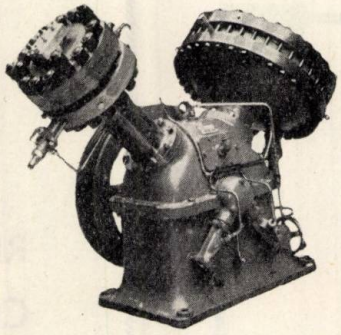
INDUSTRII CHIMICE

COMPRESOARE CU MEMBRANĂ
pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2000 kg/cm²**.

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan, etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze

periculoase sau radioactive

COMPRESOARE
și
POMPE DE CIRCULAȚIE
cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ
pentru orice lichide, toate presiunile, cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide

periculoase sau radioactive.

POMPE DOZATOARE
cu membrană la toate presiunile.

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ
amplitudine și frecvență reglabile.

CORBLIN

78—90 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19

FRANCE

Telex. 25905. Corblin Paris

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1966 LA REVISTELE:

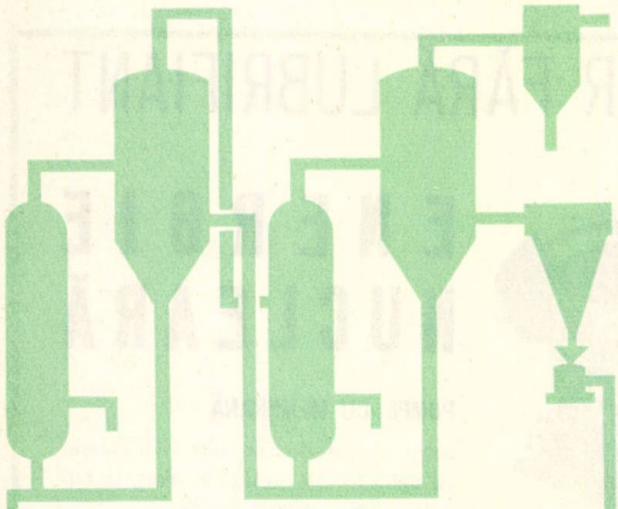
REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ȘI GAZE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI MINISTERUL PETROLULUI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)
PETROL ȘI GAZE	LEI 160 (apariție lunară)



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.
Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi depazarea oţelului turnat.
Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.
Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.
La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1966

Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice şi cercetării ştiinţifice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca de exemplu: teoria proceselor catalitice, îndeosebi a catalizei heterogene; principiile teoretice ale operaţiilor utilizate în cadrul separării şi purificării hidrocarburilor, a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare preliminară a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor fabricate (granulare, atomizare, decolorare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare** revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a) *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, ca de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; a gazelor reziduale cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricările de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică;

b) *Tehnologii noi sau perfecţionate*, ca de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a tripolifosfatului granulat, cît şi problema

granulării îngrăşămintelor într-o singură fază de fabricare; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite indigene;

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat); a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi în general a produselor chimice eficiente în sectorul agricol;

— tehnologia de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c) O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, ca de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare; utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă presiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d) *Coroziune*

— cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă; inhibitori de coroziune.

e) În cadrul problemelor referitoare la *organizarea ştiinţifică a producţiei* revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii;

— problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale va constitui de asemenea o preocupare a revistei.

f) Prezentarea cititorilor revistei a *combinatelor chimice noi*, cît şi a unor secţii noi va fi continuată şi în 1966, ca de exemplu: combinatul de la Turnu-Măgurele; instalaţia de fabricare a ureei; fabrica de pigmenţi; uzina de alcool metilic; secţii din cadrul Combinatului chimic—Craiova.

III. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, ca de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; plastifianţi şi calitatea materialelor plastice; noi standarde; metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

IV. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante, şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare şi mai ales lucrări în curs de brevetare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea, în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 10 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica « Scurte comunicări » să nu depăşească două pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. Titlul lucrării, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

2. Prenumele şi numele complet al autorilor.

3. Denumirea laboratorului sau a secţiei din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

4. Textul lucrării.

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîn-

du-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate «figuri». Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele «mai sus» sau «mai jos». Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive şi nu clişee. Pe verso se vor indica titlul articolului şi numele autorului.

4.4. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.5. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic, şi deci necesită clişee, trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin cifre romane scrise între paranteze rotunde.

4.6. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota după STAS-urile în vigoare.

5. Indicaţiile bibliografice vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. Un rezumat, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă mai concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată.

7. Numele, adresa şi numărul de telefon al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru «bun de tipar» vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

★

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de «bun de tipar». Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 «Corecturi tipografice». Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

★

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE, str. Ion Ghica nr. 3, Bucureşti, Raionul T. Vladimirescu.**

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET 1963

COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

UZINELE SODICE—GOVORA

1966 JUN 2

SODĂ CALCINATĂ DE CALITATE SUPERIOARĂ

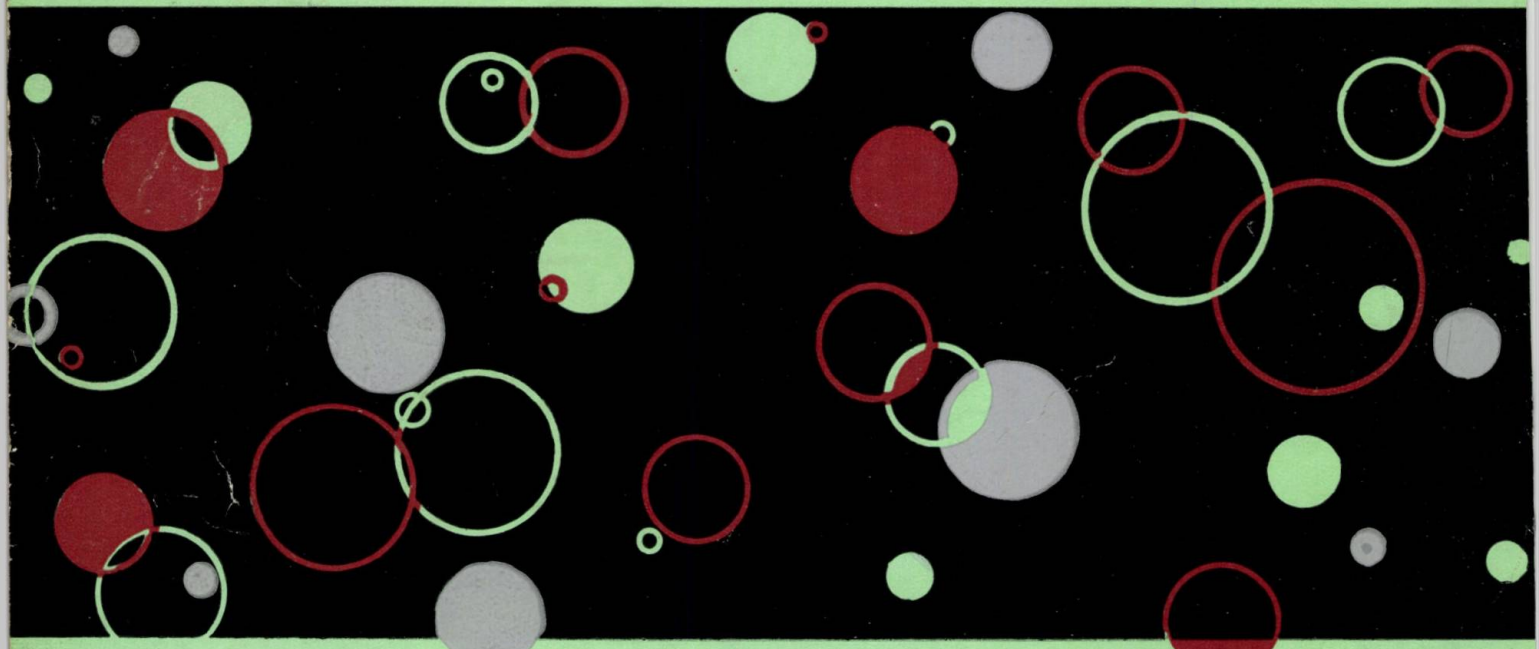
Caracteristici: Na_2CO_3—99%
$NaCl$ —0,70%
Fe_2O_3 —0,46 g/t

SODĂ CAUSTICĂ CALITATEA I

Caracteristici: $NaOH$ —96,2%
Na_2CO_3—1,94%
$NaCl$ —1,12%

Carbonat de calciu, folosit ca amendament în agricultură pentru schimbarea *p*H-ului terenurilor podzolice

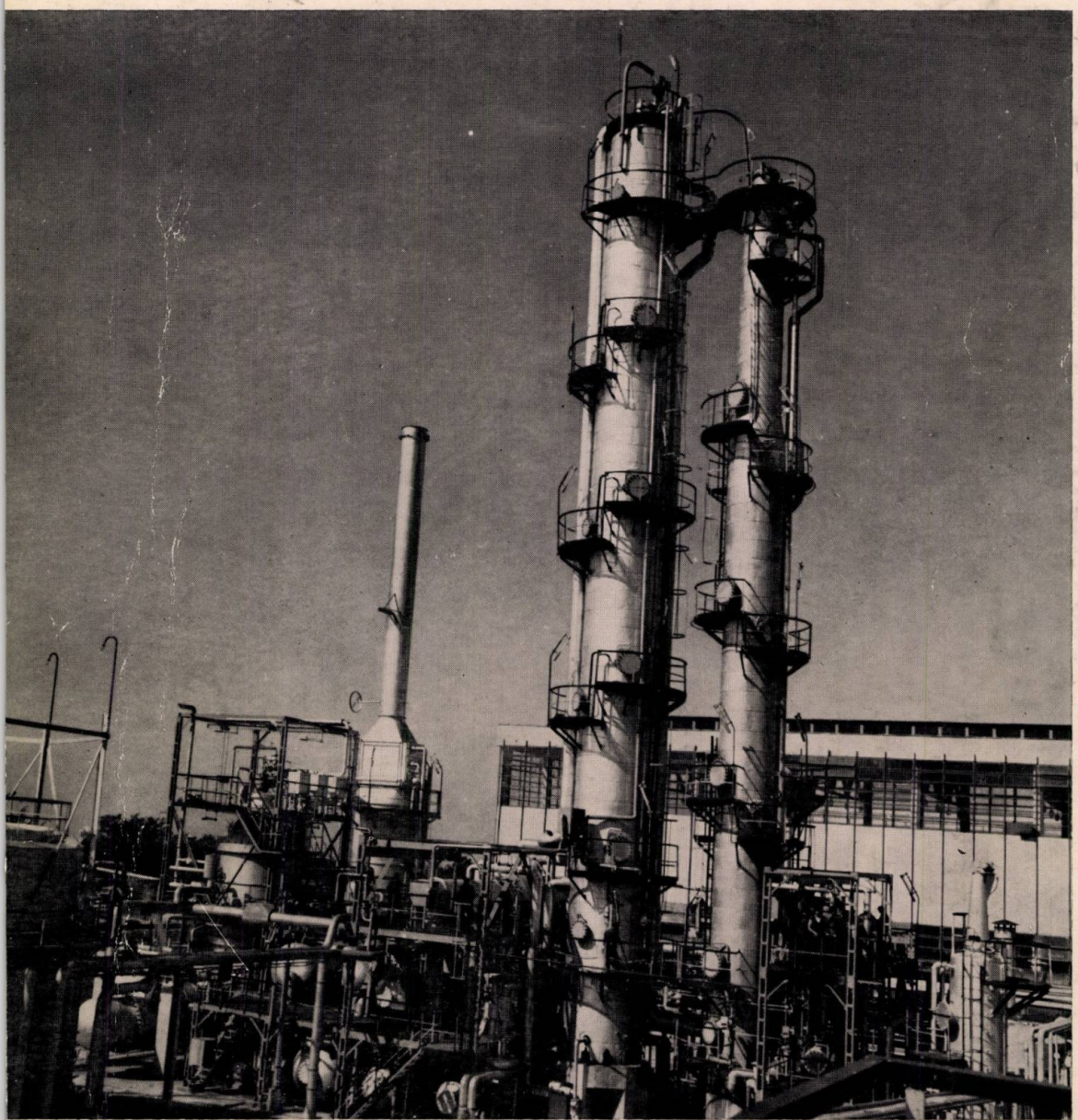
Caracteristici: $CaCO_3$—60%



E 1446

REVISTA DE CHIMIE

R REFERÁLVA



APRILIE 1966 • VOL. 17, Pag. 193–262

★

BUCUREŞTI • ROMÂNIA

4

RÉCOLTES ABONDANTES GRÂCE À L'EMPLO
D'ENGRAIS AZOTÉS ROUMAINS:

AZOTATE D'AMMONIUM

granules avec une teneur de min. 34,50% d'azote tota
(par rapport à la substance sèche)

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE ✦ 10, Bd. Republicii B.P. 52

Télex: 184 et 185 ✦ Téléphone 16.06.36 ✦ Télégrammes: Chimimport—Bucare

E 1446

OORSZÁGOS MUSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS CENTRUM 1983

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

E. CĂȚOIU și T. SEGĂRCEANU 193–196 Descompunerea silicatului de zirconiu cu fluosilicat de potasiu

I. MOLDOVAN și G. GRUDER 197–201 Absorbția tetraclorurii de titan în soluții acide

N. BĂRBULESCU și C. GREFF 202–206 Reacția 1-etil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice și heterociclice

M. FRIMESCU și D. SĂNDULESCU 207–211 Problemele constructive ale aparatelor spectrale moderne

R. Z. TUDOSE 212–218 Procedee oscilatorii pentru intensificarea operațiilor din industria chimică. Curgeri oscilatorii

GH. VĂSARU 219–223 Metode actuale de determinare a factorului de termodifuziune

GH. BOCANCEA 224–228 Dozatoare moderne pentru materiale granulare și lichide

F. MEDREA 229 Epurări de ape fenolice. Procedee generale de defenolare

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, J. EISENFELD și C. CHIRIAC 230–231 Procedeu îmbunătățit pentru obținerea benzilpenicilinei sodice

L. DOBRESCU și V. DOBRESCU 232–234 Flotația ionică, o nouă metodă pentru extragerea ionilor din soluții diluate

SCURTE COMUNICĂRI

GR. COȘOVEANU 235 Determinarea colorimetrică a ciclohexanonei din aer

V. ȘTEFAN și D. BERȘADSCHI 236 Cromatografia gaz-lichid a unor amestecuri de dizolvanți utilizați la extracția și rafinarea sulfului

I. GRECU și S. BARBU 236–237 O nouă metodă de determinare a tioamidei acidului-α-etilizonicotinic

PROTECȚIA MUNCII

N. PETRESCU, M. IVĂNESCU, V. FOCȘA și GH. TOBĂ 237–240 Contribuții la studiul denocivizării echipamentului de protecție impregnat cu mercur

CRONICĂ

241

DOCUMENTARE

242–255

INFORMAȚII ECONOMICE

256–260

CĂRȚI NOI

261

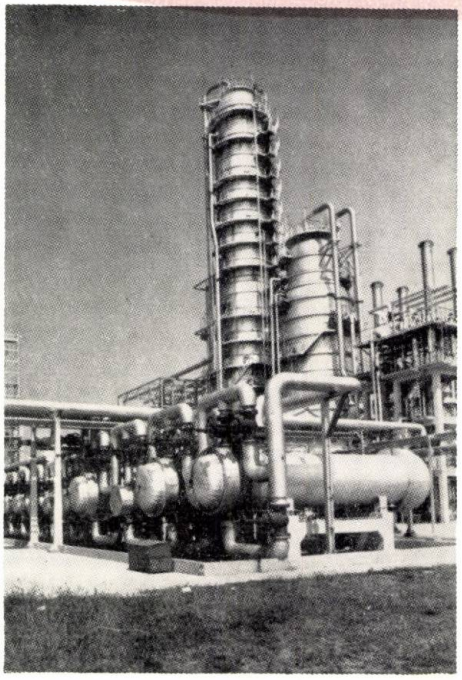
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al instalației de metanol de la Combinatul Chimic din orașul Victoria.

The frontcover shows a view of the methanol-plant of the Chemical Works form the town Victoria

Фото на первой обложке: вид метаноловой установки Химического Комбината в г викториа.



INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST–ROUMANIE

Livre sur demande:

- des raffineries de pétrole complètes pour la production de combustibles, de lubrifiants ou mixte;
- des installations complètes pour raffineries;
- l'équipement pour installations de raffineries:
- des projets, études et traveaux de recherche dans le domaine du raffinage du pétrole.

- accorde l'assistance technique requise pour la construction, le montage et la mise en service des installations livrées et assure la formation du personnel dans des installations similaires de Roumanie.

Pour toutes demandes d'offre ou consultations, s'adresser à:

INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST — ROUMANIE
2, Rue Gabriel Péri
Téléphone 116 — Telex 214
Télégrammes „Indexport" — BUCAREST

Contents

E. CĂȚOIU, T. SEGĂRCEANU

The decomposition of zirconium silicate with potassium fluosilicate 193

I. MOLDOVAN and G. GRUDER,

The absorption of titanium tetrachloride in acid solutions 197

N. BĂRBULESCU and C. GREFF,

The reaction of 1-ethyl-4-piperidone with some aromatic and heterocycli aldehydes 202

M. FRIMESCU and D. SĂNDULESCU,

Constructive problems of the modern spectral apparatus 207

R. Z. TUDOSE,

Oscillatory processes for the intensification of operations in the chemical industry. Oscillatory flows 212

GH. VĂSARU,

Some modern methods of determining the thermodiffusion factor..... 219

GH. BOCANCEA,

Modern batchers for granular and liquid materials 224

F. MEDREA,

Phenolic water epurations. General dephenolation proceeding 229

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, J. EISENFELD and C. CHIRIAC,

An improved technique for obtaining sodic benzylpenicillin..... 230

L. DOBRESCU and V. DOBRESCU,

Ionic flotation, a new method of extracting ions from diluted solutions 232

BRIEF REPORTS

GR. COȘOVEANU,

The colorimetric determination of cyclohexanone in the air..... 235

V. ȘTEFAN and D. BERȘADSCHI,

The gas-liquid chromatography of some solvent mixtures used for sulphur extraction and refining 236

I. GRECU and S. BARBU,

A new method of determining the thioamide of the *d*-ethylisonicotinic acid..... 236

LABOUR PROTECTION

N. PETRESCU, M. IVĂNESCU, V. FOCȘA and GH. TOBĂ,

Studying the means of rendering innocuous the mercury-impregnated protection equipment 237

CHRONICLE 241
DOCUMENTATION .....
ECONOMIC NEWS .....
NEW BOOKS .....

E. Căţoiu and T. Segărceanu: **The decomposition of zirconium silicate with potassium fluosilicate.**

The results of zirconium silicate decomposition tests by the treatment with potassium silicate are given and the parameters of the process are discussed. It is considered that the process is based on the property of the K_2SiF_6 of decomposing under the heat influence into KF and SiF_3 which is the attack agent of zirconium silicate. The ZrF_4 formed unites with the KF set free rebuilding the hexafluorinated complex on the basis of the minimum structure change. A decomposition yield of 95% has been reached in the case of some concentrates with 40% ZrO_2.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 193
D.C. 546.831.416.132 : 661.883.1

I. Moldovan and G. Gruder: **The absorption of titanium tetrachloride in acid solutions.**

In connection with a new technological flux aiming at obtaining a high-purity TiO_2 based on the absorption of chlorination gases in acid solutions, some data are given concerning the $TiCl_4$—HCl—H_4O system and the course of $TiCl_4$ in HCl solutions is described on the basis of laboratory experiments. Following absorption, highly concentrated solutions (of up to 400 g/l $TiCl_4$) meeting the subsequent requirements of the technological flux are obtained.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 197
D.C. 546.824.131 : 661.882.31.074.4

N. Bărbulescu and C. Greff: **The reaction of 1-ethyl-4-piperidone with some aromatic and heterocyclical aldehydes.**

The authors synthesized the 1-ethyl-4-piperidone (I) ($R = C_2H_5$) through the following stages: ethylamine cyanoethylation, dinitril alcoolysis (VIII), diester cyclization (IV) to ß-cetoester (V), hydrolysis and decarboxilation in acid medium. 1-ethyl-4-piperidone forms a picrate with a M.p. of 154—156°C, and through the condensation with different aromatic aldehydes and with furfurol in a sodium ethylate medium leads to the compounds (XI A—G) of the 1-ethyl-3,5-dibenziliden-4-piperidone (XI A) and 1-ethyl-3,5-difurfuriliden-4-piperidone (XI G). The compounds (XI A—G) have been characterized by the melting point, the crystalline aspect, the elementary analysis and the infrared spectra.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 202
D.C. 547.824.07

R. Z. Tudose: **Oscillatory processes for the intensification of operations in the chemical industry. Oscillatory flows**

The paper presents some aspects of actual interest to chemical engineering as far as the ondulatory flows and the operations based on flowing are concerned. The problems discussed are connected with the present efforts of intensifying the transport processes in order to raise the productivity of the chemical industry equipment.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 212
D.C. 532.54 : 66.01.002.71

Gh. Bocancea: **Modern batchers for granular and liquid materials.**

The types of batchers described are among the first devices manufactured in Rumania for the direction of several simple technological processes. The utilization of batchers in industry simplifies the equipment, ensures the quality of products and raises the technical level of industrial processes furthermore reducing the specific consumptions and the cost price.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 224
D.C. 66.028

Th. Mironeanu, H. W. Unterman, J. Eisenfeld and C. Chiriac: **An improved technique for obtaining sodic benzylpenicillin.**

A preparation technique of sodic benzylpenicillin based on the precipitation of penicillin from the primary organic extract resulting from the processing of the native solution with cyclohexylamine has been worked out. After the splitting of the raw basic salt in acid medium into an organic solvent the sodic penicillin precipitates by means of a methanolic solution of sodium acetate.
The process worked out is easy and allows to obtain a higher yield with a lower raw material consumption.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 230
D.C. 615.779.932

N. Petrescu, M. Ivănescu, V. Focşa and Gh. Tobă: **Studying the means of rendering innocuous the mercury-impregnated protection equipment.**

The impurification degree of the protection equipment of workers operating in a medium with mercury vapours or with organic mercury combinations has been established and its role in the absorption process by cutaneous way has been explained.
It has been concluded from the tests with different sodium sulphide and ferric chloride concentrations that the process using a 2% sodium sulphide solution ensures the highest percentage elimination of mercury from the textile fibres.
The periodicity of the treatments against the harmful effects of mercury has been established on the basis of the resistance analyses of the component tissues and fibres of duck-made protection equipment.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 237
D.C. 614.895 : 628.512

Содержание

Е. КЭЦОЮ и Т. СЭГАРЧАНУ
Разложение силиката циркония фторосиликатом калия 193

Ю. МОЛДОВАН и Г. ГРУДЕР,
Абсорбция четыреххлористого титана в кислых растворах.... 197

Н. БЭРБУЛЕСКУ и К. ГРЕФФ,
Реакция 1-этил-4-пиперидона с некоторыми ароматическими и гетероциклическими альдегидами 202

М. ФРИМЕСКУ и Д. СЭНДУЛЕСКУ,
Вопросы конструкции новейших спектральных приборов 207

Р. З. ТУДОСЕ,
Колебательные способы интенсификации операций в химической промышленности. Колебательные течения 212

Г. ВЭСАРУ,
Современные методы определения термодиффузионного фактора 219

Г. БОКАНЧА,
Новейшие дозаторы для гранулированных и жидких материалов 224

Ф. МЕДРЯ,
Очистка феноловых вод. Общие способы дефеноляции 229

Т. МИРОНЯНУ, Х. В. УНТЕРМАН, Ж. ЭЙЗЕНФЕЛЬД и К. КИРИАК,
Усовершенствованный способ получения натриевого бензилпенициллина 230

Л. ДОБРЕСКУ и В. ДОБРЕСКУ,
Ионная флотация — новый метод извлечения ионов из разбавленных растворов..... 232

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ГР. КОШОВЯНУ,
Колориметрическое определение циклогексанона в воздухе.... 235

В. ШТЕФАН и Д. БЕРШАДСКИЙ,
Газожидкостная хроматография ряда смесей растворителей, применяемых при экстракции и очистке серы 236

И. ГРЕКУ и С. БАРБУ
Новый метод определения тиоамида α-этилизоникотиновой кислоты 236

ОХРАНА ТРУДА

Н. ПЕТРЕСКУ, М. ИВЭНЕСКУ, В. ФОКША и Г. ТОБЭ,
К вопросу изучения обеззараживания пропитанных ртутью защитных средств 237

ХРОНИКА 241
ДОКУМЕНТАЦИЯ
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ
НОВЫЕ КНИГИ

Е. Кэцою и Т. Сэгарчану: **Разложение силиката циркония фторосиликатом калия.**

Освещаются результаты испытаний по разложению силиката циркония методом обработки фторосиликатом калия и обсуждаются параметры процесса, причем проводится попытка вывести заключения относительно химизма рассматриваемого способа. Считается, что в основе способа лежит свойство K_2SiF_6 разлагаться под влиянием тепла на KF и SiF_4, агрессивно действующего на силикат циркония. Образуется ZrF_4, соединяющийся с выделяющимся KF, причем гексафторированный комплекс восстанавливается на основе принципа минимального изменения структуры. В случае концентратов с 40% ZrO_2 достигнут 95%-й выход разложения.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 193
Д.К. 546.831.416.132 : 661.883.1

Ю. Молдован и Г. Грудер: **Абсорбция четыреххлористого титана в кислых растворах.**

В связи с новой технологической линией получения высокочистой TiO_2, основанной на абсорбции хлорирующих газов в кислых растворах, приводятся данные относительно системы $TiCl_4$—HCl—H_2O, причем на основании лабораторных испытаний показан ход абсорбции $TiCl_4$ в растворах HCl. В результате абсорбции получаются растворы с высокими концентрациями (до 400 г/л $TiCl_4$), соответствующие дальнейшим потребностям технологического потока.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 197
Д.К. 546.824.131 : 661.882.31.074.4

Н. Бэрбулеску и К. Грефф: **Реакция 1-этил-4-пиперидона с некоторыми ароматическими и гетероциклическими альдегидами.**

Авторы синтезировали 1-этил-4-пиперидон (1) ($R=C_2H_5$), применив следующие этапы: цианоэтилирование этиламина, алкоголиз динитрила (VIII), циклизация диэфира (IV) до β-кетоэфира (V), гидролиз и декарбоксилирование в кислой среде. 1-этил-4-пиперидон образует пикрат с точкой плавления 154—156°C, а в результате конденсации с различными ароматическими альдегидами и фурфуролом в среде этилата натрия были получены соединения (XI A—G) типа 1-этил-3,5-дибензилиден-4-пиперидона (XI A) и 1-этил-3,5-дифурфурилиден-4-пиперидона (XI G). Соединения (XI A—G) были охарактеризованы точкой плавления, кристаллической формой, элементарным анализом, а также инфракрасными спектрами.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 202
Д.К. 547.824.07

Р. З. Тудосе: **Колебательные способы интенсификации операций в химической промышленности. Колебательные течения.**

В статье рассматривается ряд вопросов, представляющих интерес для инженеров-химиков в связи с волнообразным течением и с операциями, в основу которых положено течение. Настоящая статья связана с современной разработкой вопросов интенсификации транспортных процессов в целях повышения производительности оборудования в химической промышленности.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 212
Д.К. 532.54 : 66.01.002.71

Г. Боканча: **Новейшие дозаторы для гранулированных и жидких материалов.**

Описанные типы дозаторов являются одними из первых достижений в области изготовления подобного оборудования в нашей стране для осуществления ряда несложных технологических процессов. Применение дозаторов в промышленности упрощает конструкцию установок, обеспечивает качество продукции и повышает технический уровень индустриальных процессов, одновременно снижая удельные расходы и себестоимость продукции.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 224
Д.К. 66.028

Т. Мироняну, Х. В. Унтерман, Ж. Эйзенфельд и К. Кириак: **Усовершенствованный способ получения натриевого бензилпенициллина.**

Разработан способ приготовления натриевого бензилпенициллина, основанный на осаждении пенициллина из первичного органического экстракта, получаемого при обработке исходного раствора циклогексиламином. После разложения основной неочищенной соли в кислой среде, в органическом растворителе, натриевый пенициллин осаждается метаноловым раствором ацетата натрия.
Разработанный способ отличается несложностью, повышенным выходом и снижением расхода сырья.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 230
Д.К. 615.779.932

Н. Петреску, М. Ивэнеску, В. Фокша и Г. Тобэ: **К вопросу изучения обеззараживания пропитанных ртутью защитных средств.**

Вначале устанавливается степень загрязнения защитных средств, используемых рабочими занятыми в среде с ртутными парами или с органическими соединениями ртути, причем раскрывается роль защитных средств (спецодежды) в процессе абсорбции организмом через кожу.
В результате испытаний, проведенных растворами различной концентрации сульфида натрия и хлористого железа, установлено, что способ применяющий 2% раствор сульфида натрия в качестве обеззараживающего средства, обеспечивает наиболее высокий процент удаления ртути из текстильных волокон.
Вместе с тем устанавливается периодичность обеззараживания на основании анализа прочности тканей и волокон, из которых изготовляется парусиновая спецодежда.

Rev. Chim. **17**, 4, p. 237
Д.К. 614.895 : 628.512

Inhalt

E. CĂŢOIU, T. SEGĂRCEANU

Die Zersetzung des Zirkoniumsilikats mit Kaliumfluosilikat 193

I. MOLDOVAN und G. GRUDER,

Die Absorbtion von Titantetrachlorid in sauren Lösungen 197

N. BĂRBULESCU und C. GREFF,

Die Reaktion von 1-Äthyl-4-piperidon mit einigen aromatischen und heterocyclischen Aldehyden 202

M. FRIMESCU und D. SĂNDULESCU,

Die konstruktiven Fragen der modernen Spektral-Apparatur 207

R. Z. TUDOSE,

Oszillatorische Verfahren zur Intensivierung der Operationen in der chemischen Industrie. Oszillatorisches Fliessen.... 212

GH. VĂSARU,

Aktuelle Bestimmungsmethoden des Thermodiffusions-Faktors 219

GH. BOCANCEA,

Moderne Dosiervorrichtungen für gekörnte und flüssige Stoffe 224

F. MEDREA,

Die Reinigung phenolhaltigen Wassers. Allgemeine Entphenolierungverfahren. 229

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, J. EISENFELD und C. CHIRIAC,

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Natrium-Benzylpenicillin..... 230

L. DOBRESCU und V. DOBRESCU,

Die ionische Flotation, eine neue Methode zur Ionenextraktion aus verdünnten Lösungen 232

KURZREFERATE

GR. COŞOVEANU,

Die kolorimetrische Bestimmung von Cyclohexanon in der Luft 235

V. ŞTEFAN und D. BERŞADSCHI,

Die Chromatographie gas-flüssig von Lösungsmittelgemischen, die zur Extraktion und Raffination von Schwefel dienen 236

I. GRECU und S. BARBU,

Eine neue Bestimmungsmethode des α-Äthyl-isonicotinsäurethioamids 236

ARBEITSSCHUTZ

N. PETRESCU, M. IVĂNESCU, V. FOCŞA und GH. TOBĂ,

Beiträge zum Studium der Entseuchung von mit Quecksilber imprägnierter Schutzkleidung 237

CHRONIK 241
DOKUMENTIERUNG 222
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 333
NEUE BÜCHER 444

E. Căţoiu und T. Segărceanu: **Die Zersetzung der Zirkoniumsilikats mit Kaliumfluosilikat.**

Es wurden die Versuchsergebnisse der Zersetzung von Zirkonsilikat mit Kaliumfluosilikat dargelegt, die Parameter des Verfahrens diskutiert und Schlüsse über den Chemismus dieses Prozesses gezogen. Der Verfasser vertritt die Meinung, dass sich das Verfahren auf die Eigenschaft von K_2SiF_6 in KF und SiF_4 bei höheren Temperaturen zu zerfallen, stützt und dass SiF_4 als Angriffsmittel für das Zirkonsilikat wirkt. Die Reaktion führt zur Bildung von ZrF_4, welches sich mit dem KF kombiniert und die hexafluorierte Komplexverbindung auf Grund einer minimalen Strukturveränderung von neuem bildet. Im Falle von Konzentraten mit 40% ZrO_2 wurden Zersetzungsausbeuten von 95% erzielt.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 193
D.K. 546.831.416.132 : 661.883.1

I. Moldovan und G. Gruder: **Die Absorbtion von Titantetrachlorid in sauren Lösungen.**

Es wurden Angaben über das System $TiCl_4-HCl-H_2O$ dargelegt zwecks Ausarbeitung einer neuen Technologie zur Herstellung von hochreinem TiO_2. Auf Grund der Laborversuche wird die Absorbtion von $TiCl_4$ in HCl-Lösungen untersucht. Man erhält auf diese Weise sehr konzentrierte Lösungen (bis 400 g $TiCl_4$/Liter), welche den nachträglichen Bedingungen des technologischen Schemas entsprechen.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 197
D.K. 546.824.131 : 661.882.31.074.4

N. Bărbulescu und C. Greff: **Die Reaktion von 1-Äthyl-4-piperidon mit einigen aromatischen und heterocyclischen Aldehyden.**

Die Verfasser synthetisierten das 1-Äthyl-4-piperidon (I) ($R = C_2H_5$) auf folgendem Wege: Cyanäthylierung des Äthylamins, Alkoholyse des Dinitrils (VIII), Cyclisierung des Diesters (IV) zum ß-Ketoester (V), Hydrolyse und Entcarboxilierung in saurem Medium. Das 1-Äthyl-4-piperidon bildet ein Picrat mit Schmelzpunkt 154–156°C und durch Kondensation mit verschiedenen aromatischen Aldehyden mit Furfurol in Gegenwart von Natriumäthylat wurden die Verbindungen (XI A–G) vom Typ des 1-Äthyl-3,5-dibenzyliden-4-piperidons (XI A) und des 1-Äthyl-3,5-Difurfuryliden-4-piperidons (XI G) erhalten. Diese Verbindungen wurden durch Schmelzpunkt, kristallinem Aspekt, Elementaranalyse und IR-Spektren gekennzeichnet.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 202
D.K. 547.824.07

R. Z. Tudose: **Oszillatorische Verfahren zur Intensivierung der Operationen in der chemischen Industrie. Oszillatorisches Fliessen.**

Der Artikel beschreibt einige Aspekte – die für die chemische Technik in Betracht kommen – über das oszillatorische Fliessen und die Operationen welchen dieses Fliessen zugrundeliegt.
Diese Arbeit bezieht sich auf aktuelle Verfahren zur Intensivierung der Transportprozesse zwecks Erhöhung der Leistungsfähigkeit der in der chemischen Industrie arbeitenden Ausrüstungen.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 212
D.K. 532.54 : 66.01.022.71

Gh. Bocancea: **Moderne Dosiervorrichtungen für gekörnte und flüssige Stoffe.**

Die beschriebenen Dosiervorrichtungen sind im Lande hergestellt und für einfache technologische Prozesse bestimmt. Die Verwendung der Dosiervorrichtungen vereinfacht die Anlagen, sichert die Qualität der Produkte und die Erhöhung des technischen Niveaus der industriellen Verfahren, sowie die gleichzeitige Verminderung der spezifischen Verbrauchszahlen und des Kostenpreises.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 224
D.K. 66.028

Th. Mironeanu, H. W. Unterman, J. Eisenfeld und G. Chiriac: **Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Natrium-Benzylpenicillin.**

Es wurde ein Herstellungsverfahren für Natrium-Benzylpenicillin ausgearbeitet, welchem die Fällung des Penicillins aus dem organischen primären Extrakt, der bei der Verarbeitung der nativen Lösung mit Cyclohexylamin entsteht, zugrundeliegt. Nach der Zersetzung des rohen basischen Salzes in saurem Medium, in organischen Lösungsmittel, wird das Natrium-Penicillin mittels einer methanolischen Natriumacetat-Lösung gefällt.
Das Verfahren ist einfach, gibt erhöhte Ausbeuten und kann mit vermindertem Rohstoffverbrauch durchgeführt werden.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 230
D.K. 615.779.932

N. Petrescu, M. Ivănescu, V. Focşa und Gh. Tobă: **Beiträge zum Studium der Entseuchung von mit Quecksilber imprägnierter Schutzkleidung.**

Es wird der ursprüngliche Verseuchungsgrad der Schutzkleidung von Arbeitern, die mit Quecksilberdämpfen oder organischen Quecksilberverbindungen in Kontakt kommen, festgesetzt und auf dessen Rolle im Absorbtionsprozess auf kutanem Wege im Organismus hingewiesen.
Die Versuche mit Natriumsulfid und Ferrichlorid-Lösungen verschiedener Konzentration zeigten, dass das Entseuchungsverfahren mittels einer Natriumsulfid-Lösung 2% die höchsten Eliminierungsgrade des Quecksilbers aus den Textilfasern sichert.
Ebenso wird die Periodisierung des Entseuchungsvorganges auf Grund von Bestimmungen der Festigkeit der entsprechenden Gewebe und Fasern der aus Leinen angefertigten Schutzkleidung festgesetzt.

Rev. Chim. **17**, 4, S. 237
D.K. 614.895.628.512

Sommaire

E. CĂŢOIU, T. SEGĂRCEANU

Attaque du silicate de zirconium par le fluosilicate de potassium..... 193

I. MOLDOVAN et G. GRUDER,

Absorption du tétrachlorure de titane en solutions acides 197

N. BĂRBULESCU et C. GREFF,

Réaction de la 1-éthyl-4-pipéridone avec certains aldéhydes aromatiques et hétérocycliques 202

M. FRIMESCU et D. SĂNDULESCU,

Les problèmes constructifs des appareils spectraux modernes 207

R. Z. TUDOSE,

Procédés oscillatoires pour l'intensification des opérations de l'industrie chimique. Ecoulements oscillatoires 212

GH. VĂSARU,

Méthodes actuelles de determination du facteur de thermodiffusion..... 219

GH. BOCANCEA,

Doseurs modernes pour matériaux granulés et liquides..... 224

F. MEDREA,

Epuration des eaux phénoliques. Procédées generaux de dephenolisation..... 229

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, J. EISENFELD et C. CHIRIAC,

Procédé amélioré pour l'obtention de la benzylpénicilline-sodium 230

L. DOBRESCU et V. DOBRESCU,

La flottation ionique, une nouvelle méthode pour l'extraction des ions des solutions diluées 232

BRÈVES COMMUNICATIONS

GR. COŞOVEANU,

Dosage colorimétrique de la cyclohexanone dans l'air 235

V. ŞTEFAN et D. BERŞADSCHI,

Chromatographie gaz-liquide de certains mélanges de dissolvants utilisés à l'extraction et au raffinage du soufre 236

I. GRECU et S. BARBU,

Une nouvelle méthode de dosage de la thioamide de l'acide a-éthylisonicotinique 236

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

N. PETRESCU, M. IVĂNESCU, V. FOCŞA et GH. TOBĂ,

Contribution à l'étude de la décontamination d'un équipement de protection imprégné de mercure 237

CHRONIQUE..... 241
DOCUMENTATION .....
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES ..
LIVRES NOUVEAUX .....

E. Căţoiu et T. Segărceanu: **Attaque du silicate de zirconium par le fluosilicate de potassium.**

On présente les résultats des essais sur l'attaque du silicate de zirconium par traitement au fluosilicate de potassium et l'on discute les paramètres du processus en essayant de tirer des conclusions sur le chimisme de ce procédé. On considère que la base du procédé réside dans la propriété de K_2SiF_6 de se décomposer sous l'effet de la chaleur en KF et SiF_4 lequel est l'agent d'attaque du silicate de zirconium. Il se forme du ZrF_4 qui s'unit au KF mis en liberté en reformant le complexe hexafluoruré, sur la base du principe du changement de structure minimum. Dans le cas de concentrés à 40% ZrO_2, on a atteint un rendement d'attaque de 95%.

Rev. Chim. 17, 4, p. 193
C.D. 546.831.416.132 : 661.883.1

I. Moldovan et G. Gruder: **Absorption du tétrachlorure de titane en solutions acides.**

On a élaboré un nouveau flux technologique pour l'obtention de TiO_2 à haute pureté, basé sur l'absorption des gaz de chloruration dans des solutions acides. L'article présente des données sur le système $TiCl_4-HCl-H_2O$ et décrit l'absorption de $TiCl_4$ dans des solutions de HCl., d'après les expériences de laboratoire. Comme suite à l'absorbtion, on obtient des solutions à hautes teneurs (jusqu'à 400 g/l en $TiCl_4$) qui correspondent aux besoins ultérieurs du flux technologique.

Rev. Chim. 17, 4, p. 197
C.D. 546.824.131 : 661.882.31.074.4

N. Bărbulescu et C. Greff: **Réaction de la 1-éthyl-4-pipéridone avec certains aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.**

Les auteurs ont effectué la synthèse de la 1-éthyl-4-pipéridone (I) ($R = C_2H_5$) par les étapes suivantes: cyanoéthylation de l'éthylamine, alcoolyse du dinitrile (VIII), cyclisation du diester (IV) au ß-cétoester (V), hydrolyse et décarboxylation en milieu acide. La 1-éthyl-4-pipéridone forme un picrate ayant un point de fusion de 154−156°C et, par condensation avec divers aldéhydes aromatiques ou avec le furfurol en milieu d'éthylate de sodium, elle a conduit aux composés (XI A−G) du type 1-éthyl-3,5-dibenzylidène-4-pipéridone (XI A) et 1-éthyl-3,5-difurfurylidène-4-pipéridone (XI G). Les composés (XI A−G) ont été caractérisés par leur point de fusion, l'aspect cristallin, par analyse élémentaire et par les spectres aux infrarouge.

Rev. Chim. 17, 4, p. 202
C.D. 547.824.07

R. Z. Tudose: **Procédés oscillatoires pour l'intensification des opérations de l'industrie chimique. Ecoulements oscillatoires.**

Le présent travail décrit certains aspects qui interessent le génie chimique dans les problèmes d'écoulement ondulatoire ou dans les opérations ayant l'écoulement pour base.
L'article a trait aux préoccupations actuelles pour intensifier les processus de transport en vue d'augmenter la productivité des outillages dans l'industrie chimique.

Rev. Chim. 17, 4, p. 212
C.D. 532.54 : 66.01.002.71

Gh. Bocancea: **Doseurs modernes pour matériaux granulés et liquides.**

Les types de doseurs décrits font partie du premier lot d'outillage fabriqué dans le pays, pour la conduite de processus technologiques simples. L'emploi de doseurs dans l'industrie simplifie les nstallations, garantit la qualité des produits et contribue à élever la technicité des processus industriels tout en réduisant les consommations spécifiques et le prix de revient.

Rev. Chim. 17, 4, p. 224
C.D. 66.028

Th. Mironeanu, H. W. Unterman, J. Eisenfeld et C. Chiriac: **Procédé amélioré pour l'obtention de la benzylpénicilline-sodium.**

On a mis au point un procédé de préparation de la benzylpénicilline-sodium basé sur la précipitation de a pénicilline de l'extrait organique primaire qui résulte du traitement de la solution native avec la cyclohexylamine. Après division du sel basique brut en milieu acide, dans le dissolvant organique, on précipite la pénicilline-sodium à l'aide d'une solution méthanolique d'acétate de sodium.
Le procédé élaboré est simple et permet de réaliser un rendement élevé tout en diminuant la consommation des matières premières.

Rev. Chim, 17, 4, p. 230
C.D. 615.779.932

N. Petrescu, M. Ivănescu, V. Focşa et Gh. Tobă: **Contribution à l'étude de la décontamnation d'un équipement de protestion imprégné de mercure.**

On établit le taux d'impurificatin de l'équipement de protection des ouvriers travaillant dans un milieu chargé de vapeurs de mercure ou de combinaisons organiques du mercure, tout ne montrant son rôle dans le processus d'absorbtion par voie cutanée.
Après expérimentation avec des solutions de sulfure de sodium et chlorure ferrique de concentrations différentes, on établit que le procédé mettant en œuvre une solution de sulfure de sodium a 2% comme agent décontaminant assure les taux d'élimination du mercure de la fibre textile les plus élevés.
On établit de même la périodicité de la décontamination sur la base des analyses de la résistance des tissus et des fibres composant les équipements de protection en toile.

Rev. Chi,m. 17, 4, p. 237
C.D. 614.895.628.512

Elena Căţoiu
T. Segărceanu

DESCOMPUNEREA SILICATULUI DE ZIRCONIU CU FLUOSILICAT DE POTASIU

Procedeul descompunerii concentratelor zirconifere cu fluosilicat de potasiu, în vederea obţinerii bioxidului de zirconiu, prezintă o serie de avantaje, care nu se întîlnesc în alte tehnologii, ca: temperaturi relativ joase, instalaţii uşor de realizat, posibilitatea obţinerii unor produse foarte pure şi într-o gamă largă.

Acest procedeu a fost industrializat în U.R.S.S. [1] şi s-a studiat în R. D. Germană şi R. P. Polonă [2, 3].

Datele care au apărut pînă în prezent în literatura de specialitate sînt însă puţine şi foarte sumare, cuprinzînd numai rezultatele finale ale încercărilor, ceea ce poate fi explicat şi prin faptul că unele dintre acestea sînt acoperite de patente.

Lipsa unor date suficiente cu privire la parametrii acestei tehnologii, precum şi perspectiva găsirii unei căi cît mai ieftine de obţinere a bioxidului de zirconiu din ce în ce mai solicitat de tehnica modernă au dus la studierea mai amănunţită a acestei probleme.

★

Acest procedeu se bazează pe următoarea reacţie:

$$ZrSiO_4 + K_2SiF_6 \xrightarrow[700^\circ C]{\text{în prezenţa KCl}} K_2ZrF_6 + 2SiO_2$$

Pentru o mai bună înţelegere a chimismului reacţiei, se prezintă următoarele proprietăţi mai importante ale componenţilor acesteia:

Silicatul de zirconiu, $ZrSiO_4$, cunoscut şi sub numele de zircon în stare naturală, este componenta principală a concentratului zirconifer provenit din nisipurile aluvionare. Este unul dintre mineralele cele mai stabile şi rezistente din natură. Molecula de $ZrSiO_4$ [4] are o valoare pozitivă mică a entropiei, ceea ce indică o moleculă cu o înaltă organizare internă. Literatura de specialitate menţionează [5] că numai la temperaturi de peste 550°C începe desfacerea treptată a legăturilor reţelei cristaline. Dezagregarea acestui compus necesită, în consecinţă, agenţi de atac deosebit de energici.

Fluosilicatul de potasiu, K_2SiF_6, este o sare anhidră, care la cald suferă o disociere termică reversibilă:

$$K_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_{4(g)} + 2KF_{(c)}$$

cu următoarea tensiune de disociere:

t, °C	450	503	529	560	585	592	606
p, mm col. Hg	59	178	278	485	636	732	817

Fluozirconatul de potasiu, K_2ZrF_6, este o sare de o deosebită stabilitate atît sub formă cristalină, cît şi în soluţii apoase la temperatura ambiantă. La temperatura de 906°C se volatilizează [5]. Studiile lui S. A. Jagodin şi B. I. Tarasov [6] au arătat că K_2ZrF_6 încălzit între 100 şi 1 000°C prezintă cîteva modificaţii reversibile şi cinci efecte endotermice. Diagrama termodiferenţială prezintă cîte un minim la 285, 330, 465, 605 şi 920°C (fig. 1). La 465°C începe descompunerea reversibilă între cele două fluoruri componente, iar o încălzire prelungită (4 ore) în atmosferă neuscată duce la apariţia $Zr\,O_2$ prin hidroliza parţială a $Zr\,F_4$. Compusul, după încălzire, dizolvat în HCl 3%, la 80°C timp de două ore, a lăsat un reziduu insolubil cu atît mai mare, cu cît temperatura a fost mai ridicată. Reziduul insolubil a arătat la analiză prezenţa ZrO_2 (fig. 2).

Deoarece literatura de specialitate menţionează că reacţia dintre $ZrSiO_4$ şi K_2SiF_6 decurge în condiţii mai bune în prezenţă de KCl, s-a considerat necesară precizarea rolului pe care îl are KCl în procesul de atac al zirconului, în intervalul de temperatură 600—700°C. În acest scop s-au făcut amestecuri de K_2SiF_6 şi KCl în diferite proporţii şi s-au încălzit între 600 şi 700°C, urmărindu-se apariţia fazei topite. Deşi punctul de topire al KCl este 770°C, iar K_2SiF_6 se descompune la 606°C, cînd au fost însă încălzite împreună, apariţia fazei topite a avut loc la temperaturi diferite, în funcţie de raportul molar al acestor două substanţe, după cum se vede în tabela 1.

Datele din tabela 1 au furnizat o informaţie preţioasă, şi anume că, în cazul raportului molar egal cu unitatea, se obţine cea mai scăzută temperatură de apariţie a fazei topite şi, pe măsură ce raportul acesta se ridică sau scade faţă de 1, temperatura de apariţie a fazei topite creşte.

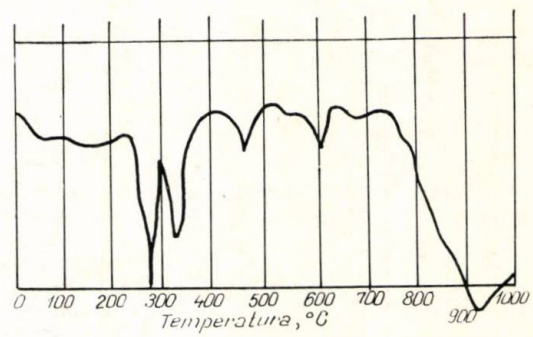


Fig. 1. Termograma hexafluozirconatului de potasiu; viteza de încălzire 5°C/min.

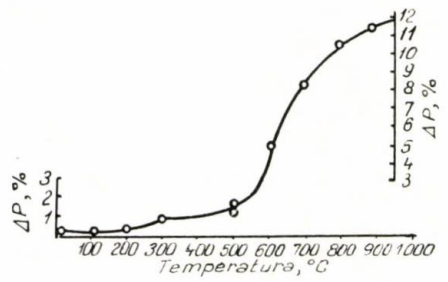


Fig. 2. Variația cantității reziduului insolubil, funcție de temperatura de calcinare a K_2ZrF_6; timp de calcinare 4 ore în aer neuscat.

Analiza termogravimetrică a acestor compuși, luați întîi separat și apoi împreună, arată o deplasare spre stînga a curbelor pierderilor în greutate, o dată cu creșterea temperaturii, confirmînd observațiile anterioare. Astfel s-a tras concluzia că rolul KCl în procesul de descompunere a concentratului zirconifer este de a crea apariția unei faze topite favorabile mersului reacției la temperaturi mai joase și de a scădea tensiunea de disociere a fluosilicatului de potasiu (fig. 3).

★

În vederea urmăririi procesului de descompunere a concentratului zirconifer cu fluosilicatul de potasiu, s-a făcut un prim lot de încercări orientative, care să permită eventual găsirea factorilor hotărîtori în desfășurarea procesului.

Tabela 1

Nr. crt.	K_2SiF_6, g	KCl, g	$\frac{K_2SiF_6}{KCl}$, moli	Apariția fazei topite, °C
1	5	5	0,37	656
2	6	3	0,65	640
3	6	2	1,04	630
4	6,5	2	1,07	630
5	6	1,5	1,35	660
6	5	1	1,70	670
7	8	2	1,80	670
8	8	1	2	700
9	6,5	1	2,2	710

S-au pregătit șarje foarte bine omogenizate, de 50 g concentrat zirconifer, măcinat la finețea de 0,070—0,060 mm, și diferite cantități de KCl și K_2SiF_6. Cantitatea de KCl s-a calculat proporțional cu necesarul de K_2SiF_6, în așa fel încît raportul lor molar să fie în jurul unității, iar calculul cantității de K_2SiF_6 s-a făcut în funcție de necesarul pentru atacul $ZrSiO_4$, ținînd seamă și de ceilalți componenți ai materiei prime, care ar putea intra în reacție cu fluorul. De exemplu, pentru 50 g concentrat zirconifer cu 40% ZrO_2, 7,5% TiO_2, 4,6% Fe, 1,1% Cr și 7—8% pămînturi rare, necesarul stoichiometric de K_2SiF_6 se ridică la aproximativ 54 g. Deoarece trebuie să se admită că au loc și pierderi inevitabile de SiF_4 prin disociere termică, s-a mai prevăzut un exces de fluosilicat de potasiu.

Tabela 2

Nr. crt.	Exces K_2SiF_6, %	Timp de menținere a șarjei în cuptor		Șarja pierde în greutate, %	Randament de descompunere, %	Observații
		pînă la temperatura de regim	la temperatura de regim			
1	0	20 → 500°C = 60 min 500 → 600°C = 40 min	2 ore	10	62	—
2	18	20 → 500°C = 60 min 500 → 600°C = 40 min	2 ore	9	68	—
3	40	20 → 500°C = 70 min 500 → 600°C = 45 min	2 ore	20	66,5	—
4	18	—	la 600°C 2 ore	6,5	84	Șarje introduse direct în cuptorul încălzit la temperatura de regim
4a	40	—	la 600°C 2 ore	12	83,1	
5	18	—	la 650°C 2 ore	8	88,7	Șarje introduse direct în cuptorul încălzit la temperatura de regim
5a	40	—	la 650°C 2 ore	14	88,5	
6	18	20 → 500°C = 60 min 500 → 700°C = 60 min	la 700°C 2 ore	23	70	—
7	18	—	la 700°C 2 ore	11	90	Șarje introduse direct în cuptorul încălzit la temperatura de regim
7a	40	—	la 700°C 2 ore	17	87,5	
8	18	200 → 500°C = 65 min 500 → 800°C = 80 min	la 800°C 2 ore	31	39	Șarja are aspect glazurat

Şarjele au fost introduse în cuptorul de sinterizare, temperatura fiind măsurată direct în masa de reacţie. Randamentele de descompunere au fost calculate după cantitatea de ZrO_2 rămasă în reziduu după leşierea şarjei scoase din cuptor.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2.

Variaţia destul de mare a randamentelor în funcţie de variaţia pierderilor în greutate a şarjelor, care, la rîndul lor, sînt funcţii de temperatură şi de timpul de menţinere a şarjelor în cuptor, a condus la ideea că aceste pierderi se datoresc descompunerii termice a K_2SiF_6, aceasta cu atît mai mult cu cît s-au observat degajări de gaze din cuptor şi depuneri de o pulbere cristalină albă pe pereţii cuptorului, care analizată a arătat prezenţa SiO_2 provenit probabil din reacţia:

$$SiF_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + 2\ HF.$$

Randamentele mai slabe obţinute în cazul pierderilor mai mari de SiF_4 au dus la presupunerea că agentul de atac al silicatului de zirconiu este SiF_4, fluorul avînd o afinitate pentru zirconiu mai mare decît a celorlalte elemente, ca, de exemplu, oxigenul sau clorul. Randamentele cele mai slabe s-au obţinut cînd şarja a fost introdusă în cuptorul neîncălzit. Pînă la ridicarea temperaturii la peste 600°C, cînd are loc reacţia de descompunere, a $Zr\ SiO_4$, K_2SiF_6 este descompus parţial şi iese din sistem, nemairămînînd cantitatea necesară reacţiei. Cînd şarja a fost introdusă direct în cuptorul încălzit la 600 sau 700°C, pierderile au fost mici şi randamentele mari.

Pentru confirmarea acestor date, s-a trecut la studierea separată a fiecărui parametru în parte.

Influenţa variaţiei excesului de K_2SiF_6

S-au făcut probe de 50 g concentrat zirconifer şi diferite cantităţi de K_2SiF_6 şi KCl, respectîndu-se raportul molar $\frac{K_2SiF_6}{KCl} = 1$; la temperatura de 650°C şarja a fost introdusă direct în cuptorul încălzit la temperatura de regim; durata de menţinere a şarjei în cuptor a fost de două ore. Rezultatele sînt redate în tabela 3. Randamentul cel mai bun a fost obţinut în cazul unui exces de 18% K_2SiF_6, cînd pierderile în SiF_4 au fost cele mai mici. Excesele mai mari nu favorizează reacţia.

Influenţa temperaturii şi a duratei de reacţie

Într-un alt lot de experimentări efectuate în condiţii similare, s-a urmărit influenţa variaţiei temperaturii şi a duratei de retenţie a materialului în cuptor, folosind drept compoziţie a şarjelor proba 2, din tabela 3, care a dat randamentul cel mai bun. Rezultatele sînt redate în tabela 4.

Încercările au arătat, de asemenea, că randamentele sînt strîns legate de pierderile în greutate, respectiv de temperatură şi de durata de menţinere în cuptor, parametri care reglează descompunerea termică a fluosilicatului de potasiu.

Pentru a menţine SiF_4 un timp mai îndelungat în contact cu $ZrSiO_4$ şi pentru a oferi SiF_4 o posibilitate de difuziune mai lentă printre particulele de silicat de zirconiu, s-a trecut la granularea amestecului de

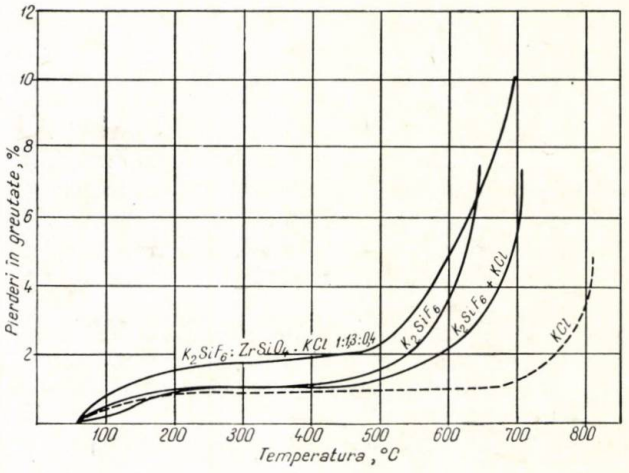


Fig. 3. Curbe termogravimetrice ale componenţilor reacţiei de descompunere a $ZrSiO_4$.

reacţie. În condiţiile optime stabilite anterior, adică: exces de 18% K_2SiF_6 faţă de stoichiometric necesar, raport molar $\frac{K_2SiF_6}{KCl} = 1$, durată de retenţie în cuptor două ore, temperatură medie de regim 630°C, s-au făcut o serie de experimentări cu şarje peletizate, introduse direct în cuptorul încălzit la temperatura respectivă. Randamentul a crescut de la 90,1—90,4 la 94,5—96%, pentru cazul granulelor de o anumită dimensiune.

Discutarea rezultatelor obţinute

În urma experimentărilor efectuate s-au dedus următoarele:

— La baza procedeului folosit stă proprietatea K_2SiF_6 de a se descompune sub influenţa căldurii în

Tabela 3

Nr. crt.	Exces K_2SiF_6, %	Greutatea şarjei introduse în cuptor, g	Greutatea şarjei la scoaterea din cuptor, g	Pierderi în greutate, %	Randament de descompunere, %
1	0	116	102	12	58
2	18	135	124	6,4	90,4
3	28	143	125	12,6	87,6
4	40	153	130	15	83
5	100	183	141	22	64

Tabela 4

Nr. crt.	Temperatură, °C	Durată, h	Pierderi în greutate, %	Randament de descompunere, %	Observaţii
1	550	2	5,6	42	
2	600	2	8	84,2	
3	650	2	6,8	90,1	
4	700	2	12	89,5	
5	800	2	40	41	Materialul are aspect glazurat
6	650	1 1/2	4,5	61	
7	650	2	7	89,8	
8	650	4	20	72	Material parţial glazurat

fluorură de potasiu și tetrafluorură de siliciu. SiF_4 atacă silicatul de zirconiu la temperaturi de peste 550°C. Fluorul, avînd o deosebită afinitate pentru zirconiu (4,6 față de 2,6 eV, cît are oxigenul, de pildă) formează ZrF_4, care se unește cu KF pusă în libertate și se reface complexul hexafluorurat, mai stabil, pe baza principiului minimei schimbări de structură.

— SiF_4, fiind gaz, supune întregul proces de descompunere a silicatului de zirconiu legii generale a gazelor și relațiilor care stau la baza fenomenului de difuziune. Din momentul în care începe să se degaje SiF_4 aceasta tinde să difuzeze prin masa de reacție pentru egalizarea presiunilor și, în timpul acestei migrări, descompune zirconul și formează, așa cum s-a arătat, K_2ZrF_6:

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + 2KF \cdot SiF_4 \rightarrow 2KF \cdot ZrF_4 + 2SiO_2$$

Pentru a se obține, deci, cel mai bun randament la atacul silicatului de zirconiu, trebuie să se asigure SiF_4 cele mai bune condiții de concentrație, temperatură și viteză de difuziune, după cum s-a dovedit experimental.

— Parametrii procesului vor fi membrii expresiilor care stau la baza legilor fenomenelor menționate. Aceștia vor sta la baza alegerii tipului de cuptor și la baza dimensionării lui, precum și a modului de exploatare a acestuia. Acești parametri sînt: temperatura, concentrația, timpul de menținere a șarjei în cuptor și suprafața de reacție, toți fiind într-o strînsă interdependență, fixată prin relațiile arătate, neputîndu-se varia unul fără a influența pe toți ceilalți.

Temperatura de reacție

Din lucrările de laborator s-a dedus că temperatura optimă pentru desfășurarea procesului de dezagregare a silicatului de zirconiu este în jurul temperaturii de 650°C; sub 600°C molecula de $ZrSiO_4$ nu este total atacată de SiF_4, nefiind îndeplinite condițiile de rupere a forțelor inter- și intramoleculare ale cristalului de $[ZrSiO_4]_4$. La temperaturi mari, deși aceste condiții sînt îndeplinite, viteza de descompunere a K_2SiF_6 este foarte mare, și SiF_4 iese din sistem înainte de a avea timpul să intre în reacție. Pe de altă parte, pe baza studiului lui S. A. Jagodin și B. I. Tarasov [6] se mai poate presupune că K_2ZrF_6, după formare, la 600°C, începe să se descompună în cele două componente:

$$K_2ZrF_6 \rightarrow 2KF + ZrF_4,$$

și ZrF_4 începe volatilizarea parțială sau hidroliză parțială în funcție de atmosfera cuptorului. Randamentul mic obținut în cazul temperaturii de 800°C (tabela 4, proba 8) se poate explica printr-o volatilizare mai avansată a ZrF_4 și prin intrarea în reacție a SiO_2 rezultat din reacție, cu KF și ceilalți componenți ai concentratului zirconifer și formarea de silicați (aspectul glazurat al unor probe).

Concentrația agentului de atac

Pentru a acoperi pierderile inevitabile care se datoresc descompunerii termice a K_2SiF_4 și pentru a menține în jurul moleculei de $ZrSiO_4$ o anumită presiune de SiF_4 cerută de legile echilibrului chimic este necesar un exces de SiF_4. Acest exces s-a stabilit la 18% pentru un concentrat zirconifer de compoziția chimică arătată anterior. Excesul poate fi diferit în cazul unor concentrate zirconifere de compoziție chimică diferită.

Durata reacției

Durata de menținere a șarjei în cuptor are un rol deosebit de important. În tabela 2 s-au observat randamentele mici obținute în cazul introducerii șarjei în cuptorul neîncălzit, cînd o dată cu încălzirea lentă a materialului aveau loc pierderi mari de SiF_4. S-a observat, în tabela 4, cazul probei care a stat în cuptorul încălzit la 650°C timp de 4 ore; randamentul mic obținut se explică prin fenomenul de descompunere a K_2ZrF_6 în 2KF și ZrF_4, urmată de hidroliza parțială a ZrF_4 [6]:

$$ZrF_4 + 2H_2O \rightarrow ZrOF_2 + 2HF.$$

Oxifluorura de zirconiu, la o încălzire în continuare, se descompune în $2ZrOF_2 \rightarrow ZrO_2 + ZrF_4$. Așa se explică cantitatea mai mare de ZrO_2 rămasă în reziduu după leșierea sinterului.

Suprafața de reacție

Aceasta este determinată de finețea particulelor de $ZrSiO_4$. O finețe mare asigură o suprafață mare de contact între reactanți și o durată de transport a moleculei de SiF_4 mai prelungită, înlesnită și de faptul că șarja a fost granulată. Granulele cu o rezistență mecanică bună păstrează în interiorul lor o anumită presiune de SiF_4 favorabilă procesului.

Finețea particulelor s-a asigurat prin măcinarea 100% a concentratului zirconifer la finețea 0,070—0,060 mm. O bună suprafață de contact se realizează apoi printr-o omogenizare eficientă. Cînd s-a lucrat cu concentrat zirconifer nemăcinat, randamentul nu a depășit 60%.

★

În rezumat, parametrii optimi ai procesului de descompunere a concentratului zirconifer cu 40% ZrO_2 sînt:

— temperatura de reacție, cuprinsă între 630 și 650°C, măsurată în interiorul masei;

— excesul de K_2SiF_6 de 18%, cu respectarea raportului molar $\frac{K_2SiF_6}{KCl} = 1$, ceea ce corespunde în părți de greutate la următoarea compoziție:

1 p. $ZrSiO_4$: 1,3 p. K_2SiF_6: 0,4 p. KCl;

— durata de reacție de două ore.

În aceste condiții, pornind de la un concentrat sărac, s-a obținut un randament de descompunere de 94—95%.

Bibliografie

1. Sajin, I. și Pepeliaeva, P. În: Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **8**, Geneva, 1955, p. 634.
2. Hloch, A. În: Patent R.D.G. 23388, 1962.
3. Akerman, K., Barcicki, J., Kuprianowicz, Al. și Sozanski, A. În: Przemysl Chem., **44**, nr. 10, oct. 1965, p. 577—579.
4. Pascal, P. Nouveau traité de chim. minérale, IX, ed. Masson, Paris, 1959.
5. Choi, H. S. și Cross, H. În: The Canad. Mining and Metal. Bull., **57**, nr. 2, febr. 1964; nr. 634, p. 193—198.
6. Jagodin, G. A. și Tarasov, B. I. În: J. Neorg. Himii, nr. 9, sept. 1960, p. 1 987.

I. Moldovan şi Galia Gruder

ABSORBŢIA TETRACLORURII DE TITAN ÎN SOLUŢII ACIDE

Într-o publicaţie anterioară [1] a fost expusă schema unui nou proces tehnologic pentru obţinerea bioxidului de titan pigment din tetraclorură de titan.

În procedeul arătat, o fază fundamentală o constituie absorbţia tetraclorurii de titan gazoase în soluţii acide [2]. Conform tehnologiei elaborate, amestecul de gaze provenit din clorurator, menţinut la o temperatură care trece de punctul de condensare a tetraclorurii de titan (136°C), se introduce în soluţiile acide de absorbţie, care reţin $TiCl_4$.

În felul acesta, folosind absorbţia, din fluxul tehnologic obişnuit al instalaţiilor de clorurare, se elimină toate fazele utilizate în mod curent pentru condensarea cît mai avansată a $TiCl_4$.

Soluţiile obţinute la absorbţie servesc apoi pentru precipitarea sării complexe K_2TiCl_6, proces selectiv pentru ionul titan. Precipitarea K_2TiCl_6 constituie un procedeu eficace de purificare, care, eventual, poate fi perfectat printr-o recristalizare suplimentară. Începînd cu precipitarea, fluxul tehnologic devine analog cu cel al procedeului IITRI [3].

Astfel, în cazul procedeului nostru, introducerea la absorbţie a gazelor fierbinţi (implicit eliminarea condensării în trepte a tetraclorurii de titan şi înlocuirea acesteia cu o singură fază — absorbţia), urmată de prelucrarea soluţiilor prin precipitare (înlocuirea purificării obişnuite prin cristalizare), au drept consecinţă o reducere a numărului de faze şi o compactizare a instalaţiei.

Pentru ilustrarea celor arătate, se redă fluxul tehnologic (fig. 1) prezentat anterior [1] şi se reproduc, după o publicaţie recentă [4], schemele tehnologice ale unei instalaţii de clorurare (fig. 2) şi purificare a $TiCl_4$ (fig. 3).

Faza originală a procedeului expus constînd în absorbţia $TiCl_4$ gazoase în soluţii acide [2], pentru elaborarea tehnologiei industriale capătă o deosebită importanţă studiul sistemelor acid — $TiCl_4$ — H_2O.

Sistemul HCl — $TiCl_4$ — H_2O

În literatura de specialitate singurul sistem descris de tipul acid — $TiCl_4$ — H_2O este sistemul HCl—$TiCl_4$—H_2O. În acest sistem, în soluţii puternic clorhidrice, este semnalată existenţa acidului hexaclorotitanic, H_2TiCl_6.

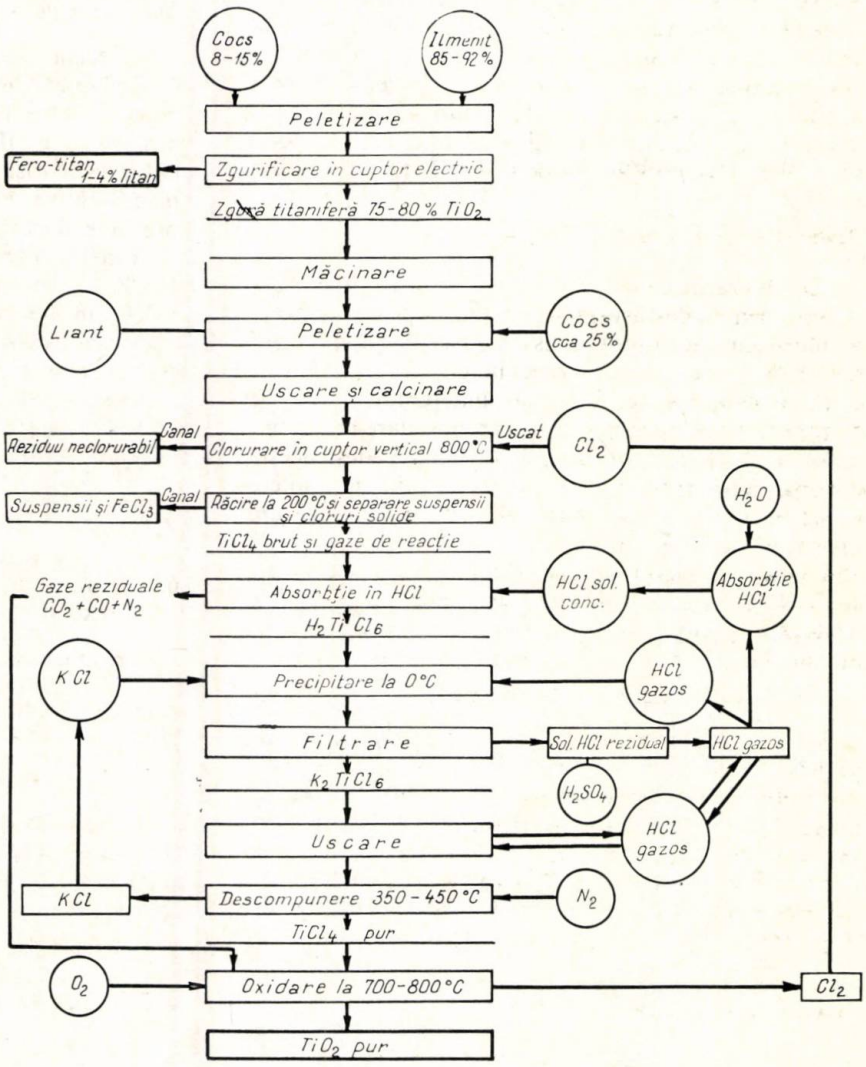


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic pentru producerea TiO_2 prin procedeul cu absorbţie.

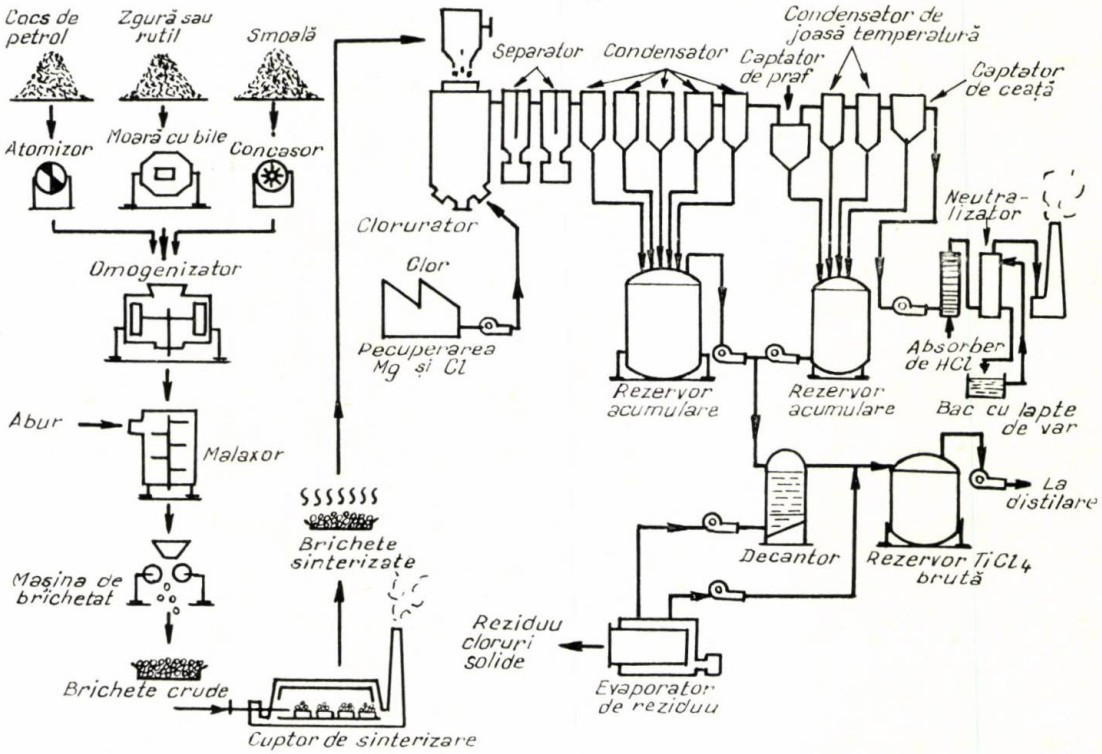


Fig. 2. Schema unei instalații de clorurare.

Astfel, [6], prin captarea $TiCl_4$ gazoase în soluții concentrate de HCl rezultă acidul hexaclorotitanic, conform reacției:

$$TiCl_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2TiCl_6$$

Prin urmare, procesul de absorbție a $TiCl_4$ gazoase în soluții concentrate de HCl se încadrează în categoria proceselor de chemosorbție [8].

Soluțiile obținute sînt galbene, fumegă la aer și se decolorează prin adăugare de apă.

În aceeași sursă de literatură se arată că existența acidului H_2TiCl_6 în soluții puternic clorhidrice a fost confirmată de diferiți autori prin măsurători de conductibilitate și spectre Raman. Se arată, de asemenea, că acidul hexaclorotitanic este mai puțin stabil decît acidul hexafluorotitanic și este sensibil la hidroliză, cu înlocuirea treptată a ionilor clor prin ioni hidroxil:

$$H_2TiCl_6 + n\text{HOH} \rightarrow H_2TiCl_{6-n}(OH)_n + n\text{HCl}$$

Valorile lui n pot varia între 0,1 și 6.

În literatura de specialitate se citează existența unor compuși cristalini oxiclorurați, derivați ai acidului H_2TiCl_6.

Prin hidroliza parțială a $TiCl_4$ în HCl au fost, de asemenea, obținute oxiclorurile de forma: $Ti(OH)_3Cl$, $Ti(OH)_2Cl_2$, $Ti(OH)Cl_3$ și $Ti(OH)_3Cl$. $2H_2O$.

Sistemul HCl — $TiCl_4$ — H_2O a fost studiat detaliat de Morozov și Toptîghina [7].

Au fost determinate presiunile parțiale ale HCl gazos deasupra soluțiilor clorhidrice de $TiCl_4$ la 0 și 25°C, trasîndu-se curbele corespunzătoare. Din experimentările făcute a rezultat că prin introducerea $TiCl_4$ în soluții de HCl are loc o creștere a presiunii parțiale a $HCl_{(g)}$ deasupra sistemului. Această creștere considerabilă a presiunii parțiale a HCl poate fi explicată numai prin creșterea concentrației de HCl în soluție, care are loc în urma hidrolizei $TiCl_4$ în soluții clorhidrice, sau, de pe urma hidratării ionului Ti^{4+}. Dacă se admite cea de-a doua ipoteză, atunci ionul Ti^{4+} aflat în soluție trebuie să lege între 6 și 12 molecule de H_2O.

Autorii citați admit că $TiCl_4$ în soluții de HCl, chiar în cazul unor concentrații mari ridicate în HCl, suferă o hidroliză, care poate fi exprimată prin următoarele trepte:

$$\begin{aligned}
TiCl_4 + H_2O &\rightleftarrows Ti(OH)Cl_3 + HCl \\
Ti(OH)Cl_3 + H_2O &\rightleftarrows Ti(OH)_2Cl_2 + HCl \\
Ti(OH)_2Cl_2 + H_2O &\rightleftarrows Ti(OH)_3Cl + HCl \\
Ti(OH)_3Cl + H_2O &\rightleftarrows Ti(OH)_4 + HCl \\
\hline
TiCl_4 + 4H_2O &\rightleftarrows Ti(OH)_4 + 4HCl
\end{aligned}$$

sau:

$$Ti^{4+} + 4H_2O \rightleftarrows Ti(OH)_4 + 4H^+$$

Considerînd că echilibrul în sistemele HCl—$TiCl_4$—H_2O este exprimat prin ecuația însumată arătată, se poate calcula constanta de hidroliză a $TiCl_4$ în soluții clorhidrice:

$$K_{\text{hidr.}} = \frac{[Ti(OH)_4][H^+]^4}{[Ti^{4+}][H_2O]^4}$$

Datele referitoare la presiunile parțiale permit să se calculeze ce cantitate de HCl s-a format în urma hidrolizei $TiCl_4$ și, de aici, se pot deduce concentrațiile de echilibru ale tuturor componentelor.

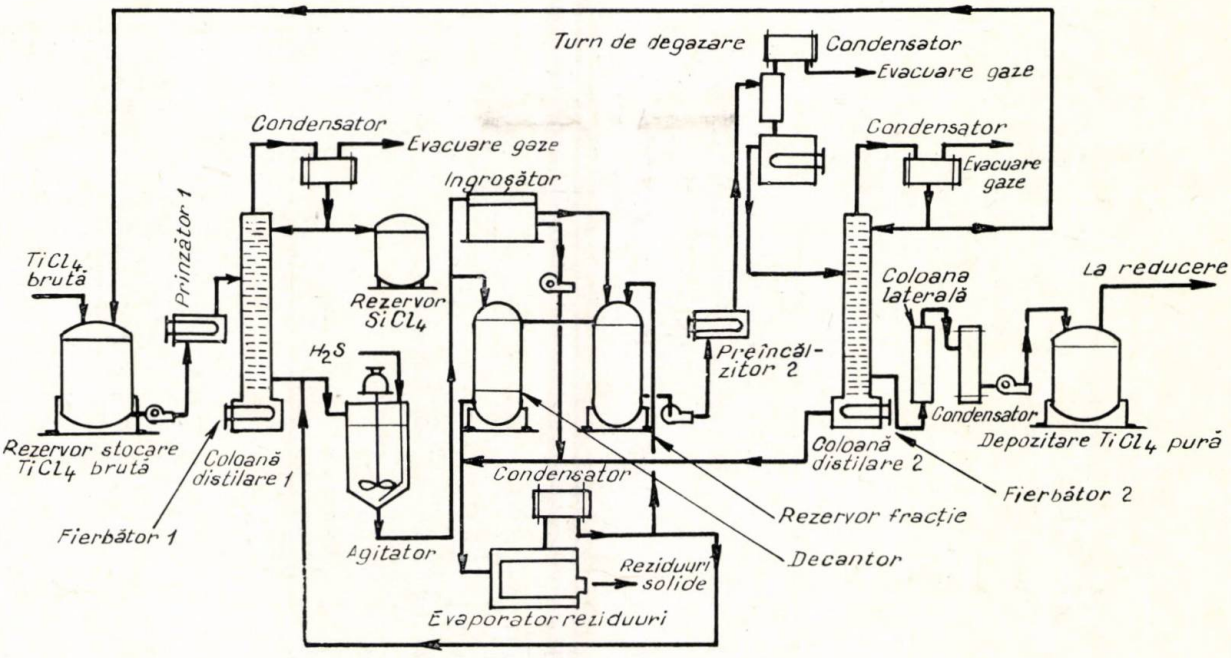


Fig. 3. Schema unei instalaţii de purificare a $TiCl_4$.

Rezultatele unui număr mare de determinări au dat o valoare medie a constantei de hidroliză:

$$K = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$$

După cum se ştie, în procesele de absorbţie dizolvarea gazului în lichid are loc pînă la atingerea concentraţiei de echilibru. În momentul în care concentraţia gazului în lichid trece de concentraţia de echilibru, excesul de gaz este desorbit, trecînd în faza gazoasă.

Pentru un anumit gaz şi un anumit lichid, concentraţia de echilibru este funcţie de temperatură şi presiune:

$$c = f_{(p,t)},$$

la temperatura constantă, corespunzător legii lui Henry, presiunea p a gazului fiind proporţională cu fracţiunea molară a gazului în lichid:

$$p = Hx$$

în care:

p este presiunea gazului;
x — fracţiunea molară a gazului dizolvat în lichid;
H — constanta lui Henry.

Constanta lui Henry depinde de natura gazului, de natura lichidului şi de temperatură.

În literatura de specialitate, nefiind găsite date asupra constantei lui Henry pentru cazul $TiCl_{4(g)} - HCl_{(sol.)}$ sau $TiCl_{4(g)} - H_2SO_{4(sol.)}$, nu s-au putut face calcule preliminare asupra desfăşurării absorbţiei în aceste sisteme, parametrii de bază ai procesului urmînd să fie determinaţi experimental.

Experimentări asupra absorbţiei în sistemul $HCl - TiCl_4 - H_2O$

În procesele de clorurare industrială, gazele provenite din cuptoarele de clorurare, după trecerea prin sisteme de desprăfuire şi de separare a clorurilor solide, mai conţin mici cantităţi de cloruri însoţitoare. Din acest motiv, pentru a se obţine date concludente asupra desfăşurării absorbţiei în sistemele $TiCl_{4(g)} - acid_{(sol.)}$, s-a efectuat întîi studiul absorbţiei $TiCl_4$, neimpurificate cu alte componente, în soluţii acide.

Dintre tipurile adecvate de absorbere, s-au ales pentru experimentare absorberele prin barbotare, dată fiind posibilitatea executării acestora pentru condiţii de laborator, precum şi faptul că asigură o suprafaţă mare de contact între gaz şi lichid, prin divizarea gazului în bule.

Încercările preliminare s-au efectuat pe vase spălătoare de laborator şi pe coloane de absorbţie cu frită poroasă din sticlă. $TiCl_4$, evaporată prin fierbere într-un balon, s-a introdus în formă gazoasă în soluţia concentrată (35%) de HCl. După un foarte scurt timp de funcţionare, s-a constatat formarea unor precipitate alb-gălbui, voluminoase şi persistente, a căror creştere rapidă se putea urmări cu ochiul liber şi care, în scurtă vreme, obturau complet tubul de admisie al gazelor sau se depuneau sub frite, umplînd întregul spaţiu inferior al coloanei de absorbţie.

Astfel de precipitate (în formă de «ciuperci») iau naştere în mod obişnuit atunci cînd se introduc porţiuni de $TiCl_4$ lichidă în soluţii de acid clorhidric sau sulfuric. Ele sînt solubile în exces de acid. Natura lor nu este descrisă în literatura de specialitate, şi noi am presupus că precipitatele formate în aparatele de absorbţie sînt compuşi oxiclorurati de hidroliză ai $TiCl_4$, de tipul celor menţionaţi de Morozov şi Toptîghina [7].

Într-adevăr, precipitatele depuse erau solubile în exces de acid, dar imediat după înlăturarea lor se formau la loc, obturînd căile de admisie a $TiCl_4$ gazoase.

Încercările preliminare au arătat că, în toate cazurile, formarea precipitatelor are loc numai în prima zonă de contact dintre $TiCl_4$ şi soluţia acidă, zonă în

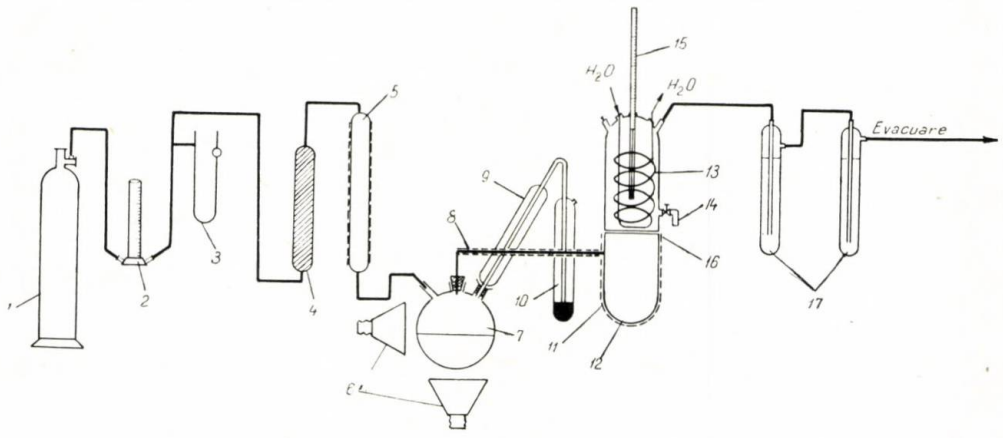


Fig. 4. Schema instalației de laborator pentru absorbția $TiCl_4$:

1 — butelie gaz purtător (N_2); *2* — rotametru pentru N_2; *3* — manometru diferențial; *4* — coloană purjare N_2; *5* — preîncălzitor cu rezistență pentru N_2; *6* — becuri infraroșu; *7* — vas distilare $TiCl_4$; *8* — tub pentru alimentare cu $TiCl_4$ (g) cu rezistență electrică; *9* — refrigerent de refluxare $TiCl_4$; *10* — manostat cu mercur; *11* — absorber; *12* — zona de supraîncălzire a $TiCl_4$; *13* — serpentina de răcire a soluției de absorbție; *14* — știuț pentru luarea probelor de soluție; *15* — termometru; *16* — frită de distribuție a gazelor; *17* — vase pentru captarea finală a $TiCl_4$.

Tabela 1

ABSORBȚIA TETRACLORURII DE TITAN ÎN ACID CLORHIDRIC LA 30°C

Concentrația inițială a soluției de absorbție — 35% HCl.
Volumul soluției de absorbție — 300 ml.
Temperatura soluției de absorbție — 30°C.
Temperatura gazelor la intrare în absorber — 180°C.
Secțiunea absorberului — 28 cm².
Viteza medie lineară a gazelor (180°C) — 0,60 cm/s.

Durata, h	Concentrația soluției de absorbție		Cantitatea de $TiCl_4$ absorbită în 300 ml soluție		Viteza de absorbție la litru în intervalul de timp dat		Viteza orară de absorbție	
	Ti, g/l	$TiCl_4$, g/l	Ti, g	$TiCl_4$, g	Ti, g/l 30 min	$TiCl_4$, g/l 30 min	Ti, g/h	$TiCl_4$, g/h
0,5	13,41	53,64	4,02	16,08	13,41	53,64	—	—
1	17,24	68,96	5,17	20,68	3,83	14,52	17,24	68,16
1,5	24,06	96,24	7,22	28,88	6,82	27,28	—	—
2	35,44	141,76	10,62	42,48	11,38	45,52	18,20	72,80
2,5	47,02	188,08	14,11	56,44	11,58	46,32	—	—
3	53,65	214,60	16,09	64,36	6,63	26,52	18,21	72,84
3,5	68,01	272,04	20,40	81,60	14,36	57,44	—	—
4	80,47	321,88	24,14	96,56	12,46	49,84	26,82	107,28
4,5	91,59	366,36	27,47	109,88	11,12	44,48	—	—
5	101,59	406,36	30,47	121,88	10,00	40,00	21,12	84,48

Tabela 2

ABSORBȚIA TETRACLORURII DE TITAN ÎN ACID CLORHIDRIC LA 50°C

Concentrația inițială a soluției de absorbție — 35% HCl.
Volumul soluției de absorbție — 300 ml.
Temperatura soluției de absorbție — 50°C.
Temperatura gazelor la intrare în absorber — 180°C.
Secțiunea absorberului — 28 cm².
Viteza medie liniară a gazelor (180°C) — 0,73 cm/s.

Durata, h	Concentrația soluției de absorbție		Cantitatea de $TiCl_4$ absorbită în 300 ml soluție		Viteza de absorbție la litru în intervalul de timp dat		Viteza orară de absorbție	
	Ti, g/l	$TiCl_4$, g/l	Ti, g	$TiCl_4$, g	Ti, g/l 30 min	$TiCl_4$, g/l 30 min	Ti, g/h	$TiCl_4$, g/l
0,5	5,47	21,88	1,641	6,564	5,47	21,88	—	—
1	23,95	95,80	7,185	28,740	18,48	73,92	24	96
1,5	47,90	191,60	14,370	57,480	23,95	95,80	—	—
2	67,06	268,24	20,118	80,472	19,16	76,64	43	172

care se poate admite că are loc o condensare parțială a $TiCl_4$ gazoase, care vine în atingere cu lichidul mult mai rece. $TiCl_4$ rămasă necondensată se absoarbe în lichidul din coloană fără formare de compuși solizi.

Acestea au dus la concluzia că înlăturarea totală sau reducerea la minimum a condensării $TiCl_4$ aduse în sistem va trebui să ducă la evitarea formării precipitatelor obturante.

Pentru experimentare au fost construite absorbere prevăzute la partea inferioară cu un mare spațiu de gaze, încălzit cu ajutorul unei rezistențe electrice la temperaturi care să permită supraîncălzirea vaporilor de $TiCl_4$ pînă la 200°C. Vaporii supraîncălziți de $TiCl_4$ treceau prin frita de distribuție și ajungeau în mediul lichid în stare gazoasă, fiind eliminată total formarea produselor solide.

Astfel, dacă lucrînd fără supraîncălzirea $TiCl_4$, la zona de contact dintre cele două faze au existat:

$$TiCl_{4(g)} - TiCl_{4(l)}/HCl_{(sol.)} \qquad (I)$$

s-a admis că în cazul supraîncălzirii s-a eliminat condensarea $TiCl_4$, sistemul devenind:

$$TiCl_{4(g)}/HCl_{(sol.)} \qquad (II)$$

Este evident că sistemul (II) poate exista numai atunci cînd viteza de dizolvare a $TiCl_4$ gazoase întrece viteza procesului de condensare a $TiCl_4$.

Chiar în cazul că în zona de contact gaz/lichid ar avea loc o condensare parțială a $TiCl_4$ însoțită de hidroliză (sau o hidroliză directă a $TiCl_4$ gazoase), produsele solide de hidroliză sînt constituite din particule microscopice, care se dizolvă practic instantaneu în masa de lichid înconjurător, soluția rămînînd limpede. În felul acesta, putem admite că în mod practic procesul de absorbție a vaporilor supraîncălziți de $TiCl_4$ are loc în sistemul (II).

Schema instalației de laborator pentru studiul absorbției $TiCl_4$ este arătată în figura 4.

Parametrii procesului de absorbție au fost determinați într-un interval de temperatură a soluțiilor de absorbție cuprins între 10 și 60°C.

Teoria generală a absorbției [8] prevede creșterea gradului de absorbție cu scăderea temperaturii.

În cazul experimentărilor, la temperaturi mai joase (de exemplu la 15°C) s-au obținut soluții cu concentrații de $TiCl_4$ considerabil mai reduse decît la temperaturi mai ridicate, iar vitezele medii orare de absorbție au descrescut în timp. Simultan, s-a constatat o creștere continuă a presiunii la manometrele instalației. Această contrazicere aparentă a teoriei generale

a absorbției poate fi explicată numai prin obturări invizibile ale fritei de distribuție a gazelor calde, care s-au condensat venind în contact cu soluția rece de absorbție, dînd naștere la precipitate solide, fapt confirmat și de creșterea presiunilor în sistem.

Lucrînd la temperaturi de peste 25°C, dificultățile menționate au fost înlăturate.

Redăm pentru exemplificare rezultatele a două încercări de absorbție efectuate la 30°C (tab. 1, fig. 5, 6) și la 50°C (tab. 2, fig. 7, 8). Studiul a fost efectuat în condiții de laborator folosind drept gaz purtător azotul, într-un raport $TiCl_4/N_2 = 1/8$, valorile determinărilor din tabelele 1 și 2 fiind valabile pentru aceste condiții.

În cazul absorbției la 30°C se constată o creștere continuă a concentrației în $TiCl_4$ a soluțiilor (fig. 5). La atingerea unor concentrații de $TiCl_4$ de peste 100 g/l, se constată un ușor început de spumare a soluției de absorbție, care se intensifică pe măsură ce soluțiile se concentrează în $TiCl_4$. La concentrații de circa 200 g/l $TiCl_4$, volumul spumei este de 1/1 față de volumul soluției, la 300 g/l $TiCl_4$ de 2/1, iar la atingerea concentrației de 400 g/l se produce spumarea în întreaga masă a lichidului.

Trasînd diagrama vitezei orare de absorbție (fig. 6) se constată că aceasta crește pînă la atingerea unui punct de inflexiune, după care începe să scadă. O alură analogă a diagramelor vitezelor orare de absorbție s-a constatat în decursul tuturor încercărilor. Maximele ce apar pe curbele variației vitezelor de absorbție trebuie considerate ca fiind corespunzătoare începutului desorbției, cu alte cuvinte ele marchează atingerea concentrațiilor de echilibru în sistemul $TiCl_4 - HCl - H_2O$ — în condițiile de lucru date.

Pentru temperatura soluției de absorbție de 30°C, concentrația de echilibru a soluției este de 272 g/l $TiCl_4$.

Apare interesant fenomenul că apariția spumei, care, în general, denotă începutul desorbției, este anterioară momentului atingerii concentrației de echilibru, formarea spumei avînd loc concomitent cu mărirea vitezei orare de absorbție.

Credem că fenomenul poate fi explicat în felul următor: în mod absolut, apariția spumei denotă începutul desorbției. În același timp, suprafața de contact dintre bule și lichid se mărește mult, pe o anumită porțiune a reactorului absorbția desfășurîndu-se în regim spumant. În acest interval de timp, viteza procesului de absorbție predomină asupra vitezei procesului de desorbție, regimul spumant de lucru explicînd continuarea creșterii vitezei orare de absorbție. La o mărire și mai mare a concentrației soluției, cantitatea de gaz desorbit crește repede și se ajunge la punctul de inflexiune marcat pe curba din figura 6, după care vitezele orare de absorbție încep să descrească.

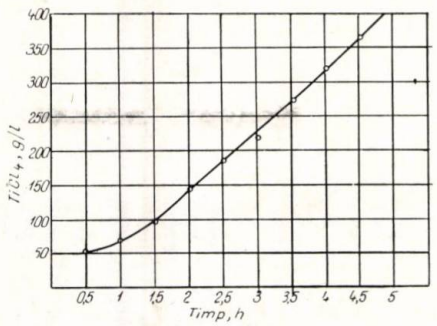


Fig. 5. Variația în timp a concentrației soluției de absorbție, la 30°C.

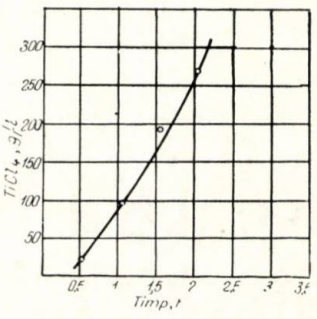


Fig. 7. Variația în timp a concentrației soluției de absorbție, la 50°C.

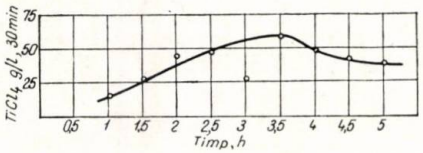


Fig. 6. Variația în timp a vitezei de absorbție, la 30°C.

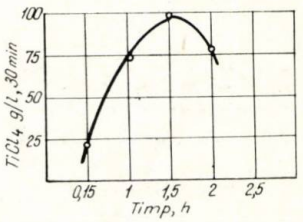


Fig. 8. Variația în timp a vitezei de absorbție, la 50°C.

Mărirea temperaturii soluției de absorbție (tab. 2, fig. 7 și 8) atrage după sine, în concordanță cu teoria absorbției, o micșorare a concentrației de echilibru a sistemului (la circa 200 g/l $TiCl_4$ pentru 50°C), spumarea la concentrații similare fiind însă cu mult mai pronunțată. Experiența a fost întreruptă la atingerea unei concentrații de circa 270 g/l $TiCl_4$, cînd întreaga cantitate de soluție era transformată în spumă.

În felul acesta, apare mai avantajoasă efectuarea absorbției la temperaturi astfel alese, încît să se poată atinge concentrații ridicate de $TiCl_4$, necesare procesului ulterior, la absorbții practic totale. Realizarea unor concentrații și mai ridicate, fără pierderi de $TiCl_4$ în gaze reziduale, se poate realiza folosind două sau mai multe absorbere în serie.

În concluzie, cercetările experimentale asupra absorbției $TiCl_4$ în soluții de HCl concentrate, au arătat posibilitatea obținerii unor soluții cu concentrații ridicate de $TiCl_4$, necesare precipitării K_2TiCl_6, existînd posibilitatea de a se lucra la absorbții practic totale.

Bibliografie

1. Moldovan, I. și Gruder, G. În: Rev. chim., **17**, nr. 2, febr. 1966, p. 69–72.
2. * * * În: Brevet al Republicii Socialiste România, M.I.C. 49096, 16 noiemb. 1965, Moldovan, I. și Gruder, G., înregistrat 21 ian. 1965.
3. * * * În: Pat. S.U.A. 2857243, 21 oct. 1958.
4. Noda, T. În: J. Metals, **17**, nr. 1, ian. 1965, p. 25–32.
5. * * * În: J. du Four Electrique, nr. 8, oct. 1965, p. 251–254.
6. Pascal, P. Nou tratat de chimie anorganică, IX, 1963, p. 73.
7. Morozov, I. S. și Toptîghina, G. M. În: J. Neorg. Him., **2**, nr. 7, iul. 1957, p. 1 629–1 638.
8. Bratu, E. Operații și utilaje în industria chimică, II. Absorbția. Editura tehnică, București, 1961, p. 331–364.

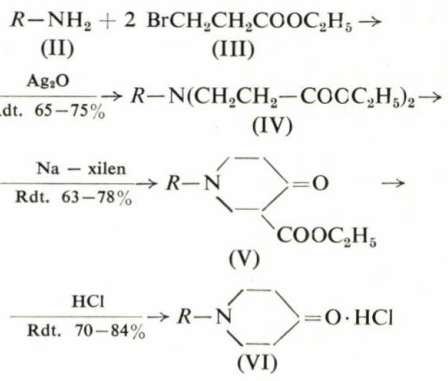
N. Bărbulescu și C. Greff

Reacția 1-etil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice și heterociclice

4-Piperidonele substituite la azot (I) sînt substanțe organice importante, deoarece conțin o grupare carbonil care activează grupele metilenice din pozițiile 3 și 5, avînd și caracterul unei amine terțiare ce conferă derivaților acestor substanțe solubilitate în soluțiile apoase acide. De asemenea, prezența azotului aminic dă posibilitatea obținerii unor săruri de amoniu cuaternar cu acțiune fiziologică sau a unor complecși metalici importanți pentru chimia analitică.

Literatura de specialitate indică obținerea 1-alchil-4-piperidonelor atît sub formă de clorhidrați (VI), cît și sub formă de baze libere (I). În lucrarea de față s-a urmărit sinteza 1-etil-4-piperidonei (I) ($R = C_2H_5$) sub formă de bază liberă.

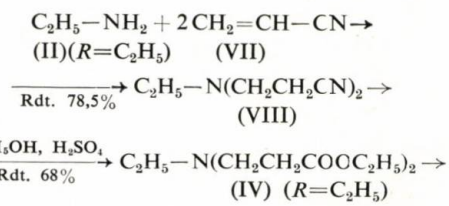
Obținerea clorhidraților 1-alchil-4-piperidonelor a fost realizată de către Mc Elvain și colaboratorii începînd din 1926 [1—5] și continuată de A. H. Cook și K. J. Reed [6] conform schemei 1:

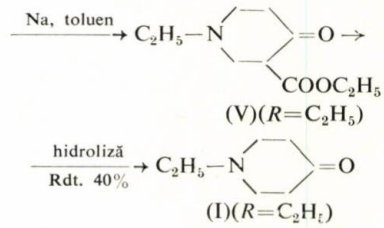


Schema 1.

Randamentul global al acestei reacții variază între 28 și 45%.

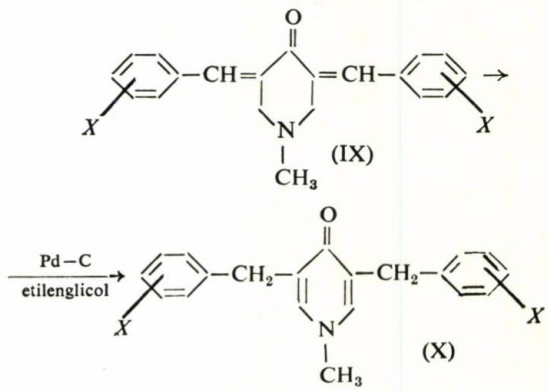
În lucrarea de față s-a folosit ca materie primă acrilonitrilul și nu s-a izolat compusul intermediar (V). Reacțiile sînt prezentate în schema 2:





Schema 2.

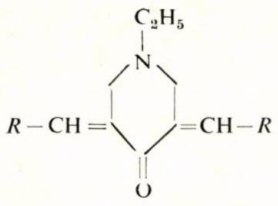
Condensarea 1-metil-4-piperidonei (I) ($R = CH_3$) cu o serie de aldehide aromatice, cu obținerea compușilor (IX), a fost realizată de N. J. Leonard și D. M. Locke în 1955 [7]. Acești autori au încercat aromatizarea analogă transformării 2,6-dibenzilidenciclohexanonei în 2,6-dibenzilfenol (reacția Weiss-Ebert [8]). Din reacție au rezultat însă cantitativ, prin migrarea legăturilor duble în ciclu, compușii (X):



Schema 3.

Condensarea 1-etil-4-piperidonei cu aldehida benzoică, cu aldehidele benzoice substituite în meta cu grupa nitro, în para cu metoxi, clor, dimetilamino, nitro și cu furfurolul s-a realizat în mediu de alcool etilic, în prezența etilatului de sodiu, obținîndu-se, cu randamente de 66—97%, compușii (XI A—G), caracterizați în tabela 1. Analizele elementare ale compușilor sînt redate în tabela 2.

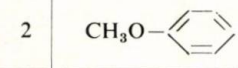
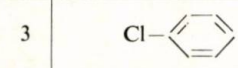
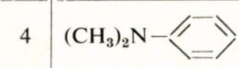
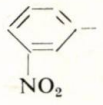
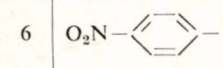
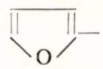
Structura de tip dibenzilidenic reiese din faptul că sînt substanțe colorate, că dau reacții de culoare cu acidul sulfuric concentrat [9], iar spectrele lor în infraroșu prezintă benzile caracteristice grupelor $>C=O$ și $>C=C<$ conjugate.



(XI)

Tabela 1

CARACTERIZAREA COMPUȘILOR (XI A – G) OBȚINUȚI PRIN CONDENSAREA 1-ETIL-4-PIPERIDONEI CU DIVERSE ALDEHIDE

Nr. crt.	$R =$	Compusul	Denumirea	Metoda de sinteză	Rdt., %	p.t.	Dizolvant recrist.	Forma crist. culoare	Coloraţie cu H_2SO_4 conc.
1		(XI A)	1-etil-3,5-dibenziliden-4-piperidona	*a*	66	116,5	*Et*OH	ace, galbene	orange-roşu
2		(XI B)	1-etil-3,5-di(*p*-metoxibenziliden)-4-piperidona	*a*	86,5	155	*Et*OH	ace, galbene	violet-intens
3		(XI C)	1-etil-3,5-di(*p*-clorbenziliden)-4-piperidona	*b*	78	161	*Et*OH	ace, galbene	roşu-carmin
4		(XI D)	1-etil-3,5-di(*p*-dimetilaminobenziliden)-4-piperidona	*b*	83	193	*Et*OH	crist. cubice orange	galben-verde
5		(XI E)	1-etil-3,5-di(*m*-nitrobenziliden)-4-piperidona	*b*	94	172	heptan + benzen	plăcuţe dreptungh. galbene	galben-portocaliu
6		(XI F)	1-etil-3,5-di(*p*-nitrobenziliden)-4-piperidona	*b*	97	190	heptan + benzen	plăcuţe dreptungh. galbene	galben-portocaliu
7		(XI G)	1-etil-3,5-difurfuriliden-4-piperidona	*a*	87	95	heptan	plăcuţe dreptungh. galben-orange	roşu-vişiniu

Spectrele de absorbţie în infraroşu sînt redate în figurile 1—3. Analizînd absorbţia in infraroşu se vede că în regiunea 1 500—1 700 cm^{-1}, în afară de benzile caracteristice nucleului benzenic, apar cel puţin două benzi caracteristice grupei carbonil şi legăturii duble conjugate. Benzile atribuite grupei carbonil din compuşii (XI) se află situate în special în jurul frecvenţei de 1 680 cm^{-1}*. (A — 1 681, B — 1 678, C — 1 685, E — 1 688, F — 1 688, G — 1 680 cm^{-1}) şi numai compusul (XI—D) prezintă

Tabela 2

ANALIZELE ELEMENTARE ALE COMPUȘILOR (XI A – G)

Nr. crt.	Compusul	Formula brută	Masa moleculară	Carbon, %		Hidrogen, %		Azot, %	
				găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat
1	(XI A)	$C_{21}H_{21}ON$	303	82,99	83,17	7,04	6,93	4,71	4,62
2	(XI B)	$C_{23}H_{25}O_3N$	363	76,58	76,03	7,18	6,88	4,35	3,85
3	(XI C)	$C_{21}H_{25}ONCl_2$	372	67,32	67,74	5,14	5,10	4,09	3,76
4	(XI D)	$C_{25}H_{31}ON_3$	389	76,93	77,02	8,27	7,96	10,84	10,79
5	(XI E)	$C_{21}H_{19}O_5N_3$	393	64,27	64,12	5,23	4,83	10,33	10,68
6	(XI F)	$C_{21}H_{19}O_5N_3$	393	64,18	64,12	5,05	4,83	10,19	10,68
7	(XI G)	$C_{17}H_{17}O_3N$	283	71,67	72,08	6,17	6,01	4,74	4,94

* Dibenzilidenciclohexanona prezintă banda caracteristică grupei $>C=O$ la 1 663 cm^{-1}, iar banda corespunzătoare legăturii duble $>C=C<$ conjugate la 1 610 cm^{-1} [11].

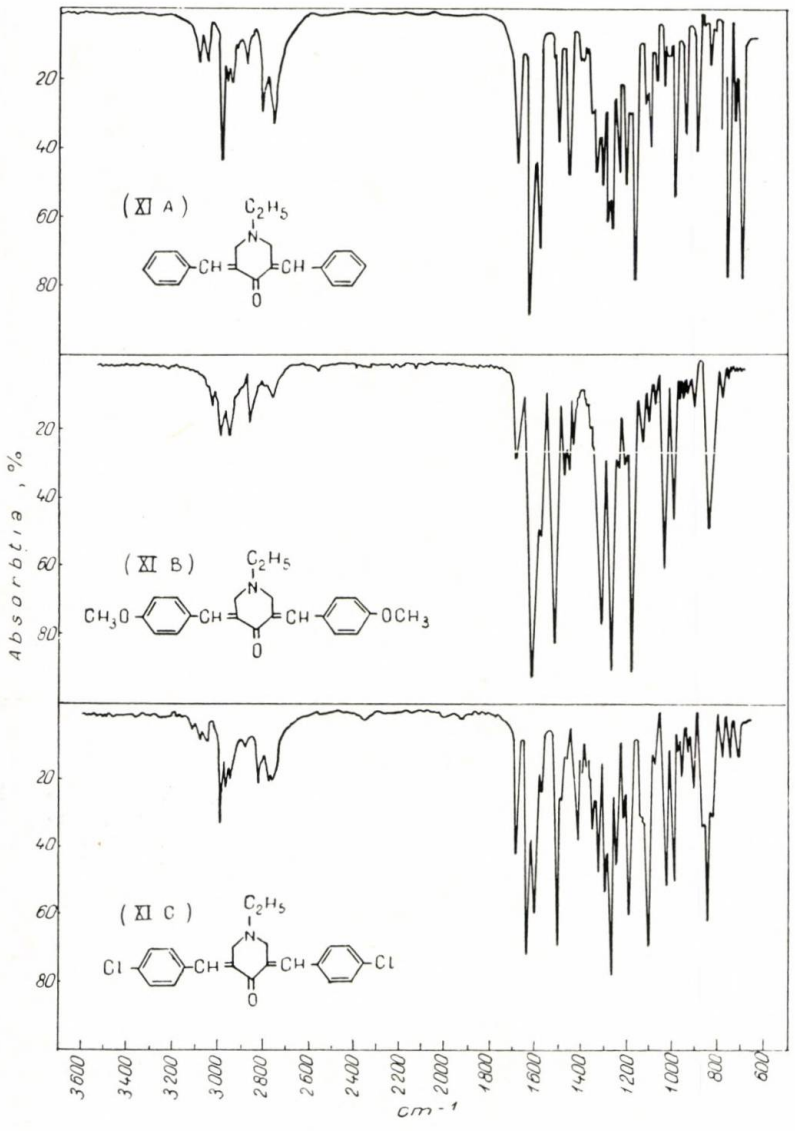
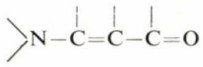
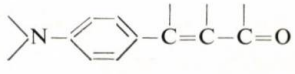


Fig. 1. Spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor (XI A—C) în pastilă de KBr: (XI A) (1,8 mg; KBr 0,8005 g); (XI B) (1,8 mg; KBr 0,8010 g); (XI C) (1,8 mg; KBr 0,7999 g). Spectrograf Zeiss-Jena UR-10.

o frecvență mai mică, și anume la 1 669 cm^{-1}. Această scădere a frecvenței grupei carbonil este în concordanță cu cea prezentată de derivatul similar, care este substituit în poziția 1 cu radicalul metil, și anume 1-metil-3,5-di(*p*-dimetilaminobenziliden)-4-piperidona care absoarbe la 1 655 cm^{-1}. Pentru acest compus, N. J. Leonard și D. M. Locke [7] consideră valabilă extinderea observației lui N. H. Cromwell și colaboratorii [10] asupra contribuției grupei aminice terțiare la deplasarea frecvenței corespunzătoare grupei carbonil în sistemul:



precum și în sistemul:



Benzile atribuite legăturii >C=C< conjugate se află situate între 1 620 și 1 640 cm^{-1}*.

Partea experimentală

A. Prepararea 1-etil-4-piperidonei (I) ($R = C_2H_5$)

1. *Reacția de cianoetilare a etilaminei.* Într-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, refrigerent ascendent și termometru, se introduce o soluție formată din 172 g etilamină și 75 ml apă, răcită la 10°C. Sub agitare, se adaugă apoi prin pîlnia de picurare 700 g acrilonitril proaspăt distilat. Acrilonitrilul se ia în exces. Reacția fiind exotermă, este necesară răcirea vasului de reacție. După ce reacția exotermă s-a terminat, se încălzește amestecul de reacție, pe baie de apă, la 75—80°C, timp de 2 ore, după care se lasă în repaus timp de 12 ore. Se adaugă apoi 100 g K_2CO_3 anhidru, pentru a separa apa din amestec, cînd se formează două straturi. Stratul organic superior este supus distilării la presiune redusă.

Fracțiunea a III-a, cu p.f. = 152—155°C/1,8 mm, reprezintă compusul de dicianoetilare, di-(2-cianoetil) etilamina (VIII). Pentru această sinteză F. Whitmore și colaboratorii [11] indică un randament de 60% (tabela 3).

2. *Obținerea di-(2-carbetoxietil) etilaminei* (IV) ($R = C_2H_5$). Într-un balon, răcit în exterior cu apă, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 700 g alcool etilic și apoi, treptat, 560 g acid sulfuric concentrat. La soluția obținută se adaugă 211 g di-(2-cianoetil) etilamină. Amestecul este încălzit la reflux timp de 20 ore. După răcire se diluează cu 1 800 ml apă. Soluția obținută se aduce la *p*H = 8 prin adăugare de K_2CO_3 în mici porțiuni. Se extrage cu 500 ml cloroform în cinci porțiuni. Soluția cloroformică se

Tabela 3

Fracțiunea	p.f./pres., mm. torr.	n_D^{20}	Cantitatea, g
I	70—100/760	—	350
II	77—165/11	—	25
III	152—155/1,8	1,4588	450
	reziduu		21

* Dibenzilidenciclohexanona prezintă banda caracteristică grupei >C=O la 1 663 cm^{-1}, iar banda corespunzătoare legăturii duble >C=C< conjugate la 1 610 cm^{-1} [11].

usucă pe $MgSO_4$ anhidru, iar după îndepărtarea cloroformului, reziduul este distilat la vid, culegîndu-se fracțiunea care trece la 106—107°C/0,8 mm, avînd $n_D^{20} = 1{,}4385$. Se obțin 235 g di-(2-carbetoxietil)etilamină (IV) ($R = C_2H_5$). Randamentul obținut de A. H. Cook și K. J. Reed [6] pentru di-(2-carbetoxietil)metilamină a fost de 46%.

3. *Obținerea* 1-*etil*-4-*piperidonei* (I) ($R = C_2H_5$). Într-un balon de un litru, prevăzut cu agitator Hershberg, refrigerent ascendent cu tub de $CaCl_2$ și pîlnie de picurare, se introduc 400 ml toluen anhidru și 12 g sodiu metalic curățat de oxid și tăiat în bucăți mici. Se încălzește fără agitare pînă la fierberea ușoară a toluenului și topirea sodiului. Se îndepărtează flacăra și se pornește agitarea mecanică pînă ce sodiul devine o suspensie alb-gri. În momentul cînd s-a format suspensia se oprește agitarea și se lasă să ajungă la o temperatură de circa 80°C. La această temperatură se picură, sub agitare slabă, 123 g (0,5 moli) di-(2-carbetoxietil)etilamină în care s-au dizolvat 2 ml alcool etilic absolut. Are loc o reacție violentă ce trebuie controlată prin răcirea ocazională a balonului cu o baie cu apă. După ce reacția exotermă s-a terminat, se încălzește la reflux timp de 6 ore. Se răcește la temperatura camerei și se descompune amestecul turnîndu-l în 200 ml apă-gheață și 200 ml acid clorhidric concentrat. Se separă soluția apoasă acidă, și stratul toluenic se spală cu un amestec format din 20 ml apă și 20 ml acid clorhidric concentrat, soluția apoasă acidă adăugîndu-se la prima.

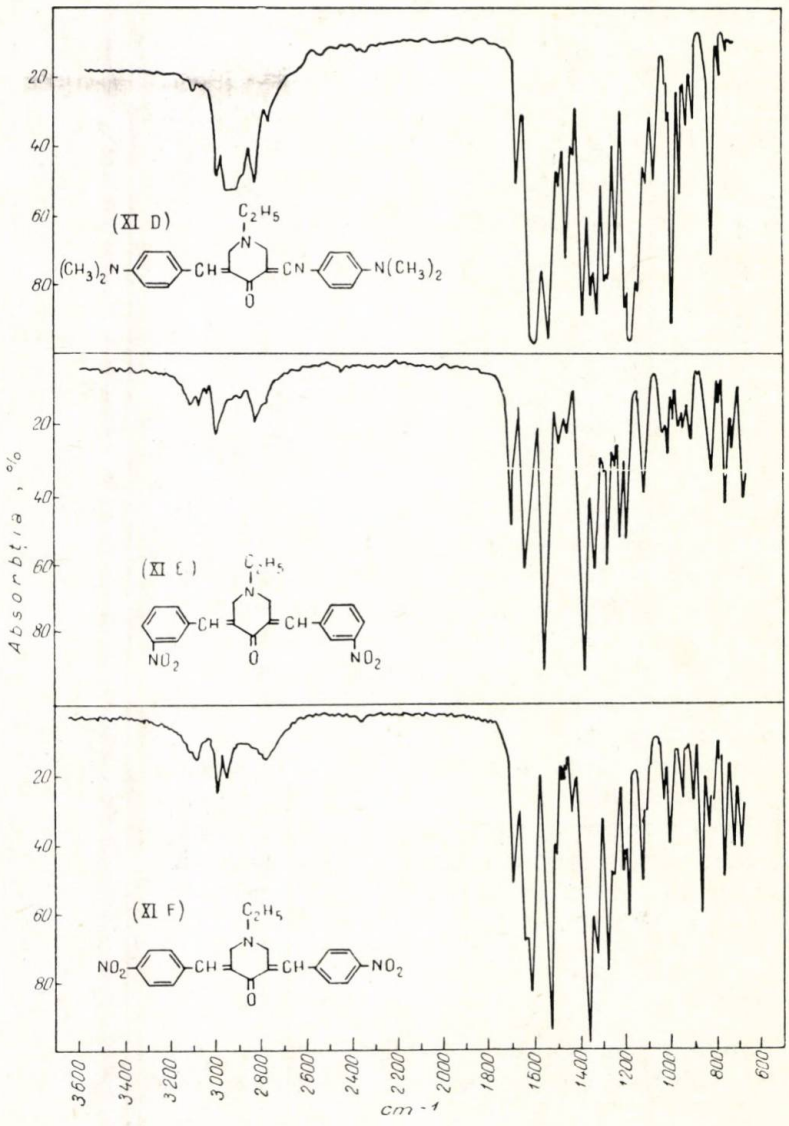


Fig. 2. Spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor (XI D—F) în pastilă de KBr. (XI D) (1,94 mg; KBr 0,8009 g); (XI E) (1,76 mg; KBr 0,8004 g); (XI F) (2 mg; KBr 0,8009 g).

La soluția apoasă acidă, care conține clorhidratul 1-etil-3-carbetoxi-4-piperidonei, se mai adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat, se introduce într-un balon de un litru prevăzut cu refrigerent ascendent și se încălzește pe o baie de apă în fierbere, cu agitare ocazională, pînă ce o probă mică din amestec nu mai dă o coloratie roșie cu o soluție de clorură ferică (4—7 ore). Amestecul este apoi evaporat la sec, în vid. Reziduul solid (clorhidratul 1-etil-4-piperidonei) se dizolvă într-un volum minim de apă, și soluția obținută se răcește la 5°C. Se alcalinizează cu o soluție de hidroxid de sodiu, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 8°C. Se extrage apoi cu de cinci ori 50 ml cloroform. Soluția cloroformică se usucă pe $MgSO_4$ anhidru și, după tîndepărarea cloroformului, reziduul se distilă în vid. Se culege fracțiunea cu t.f. = 46°C/1,5 mm. Se obțin 25 g 1-etil-4-piperidonă, ceea ce reprezintă un randament de 40% față de di-(2-carbetoxietil)etilamina de la care s-a pornit.

4. *Picratul* 1-*etil*-4-*piperidonei*. Se face o soluție saturată de 0,95 g acid picric în 2,5 ml alcool etilic la fierbere. În soluția caldă se adaugă o soluție de 0,5 g 1-etil-4-piperidonă în 0,5 ml alcool etilic. Are loc o reacție exotermă, alcoolul intrînd în fierbere. Prin răcire puternică și frecarea pereților eprubetei cu o baghetă, cristalizează picratul. Produsul brut cîntărește 1,15 g, ceea ce reprezintă un randament de 86%. Prin recristalizare din alcool etilic se obțin plăcuțe rombice de culoare galbenă cu p.t. = 154—156°C.

Analiză: găsit 15,90% N
calculat 15,73% N

B. Condensarea 1-*etil*-4-*piperidonei cu aldehidele aromatice și heterociclice*

Prin condensarea 1-etil-4-piperidonei cu 2 moli de aldehidă în mediu de etilat de sodiu, au fost obținuți derivații specificați în tabela 1.

Obținerea s-a făcut prin două metode.

Metoda *a)* (aldehida este lichidă). Într-un vas Erlenmeyer se cîntăresc 1 mol de 1-etil-4-piperidonă și 2,5 moli de aldehidă. Se adaugă 5 ml soluție de

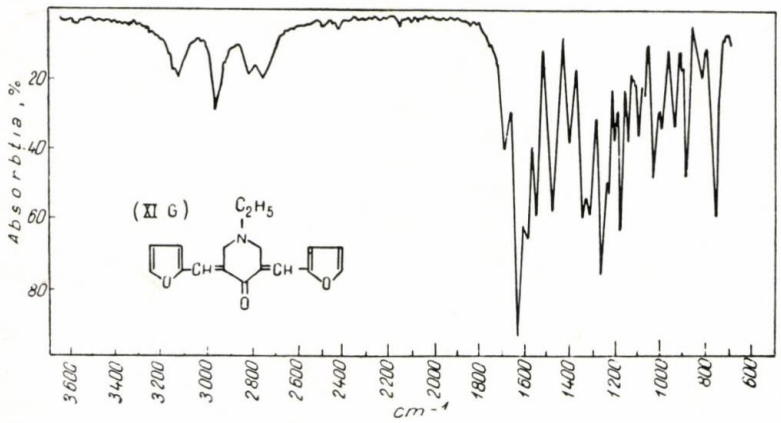


Fig. 3. Spectrul de absorbție în infraroșu al compusului (XI G) (1,7 mg; KBr 0,8003 g).

etilat de sodiu 1 *n*, eventual se răcește și se lasă la întuneric pînă a doua zi.

Metoda *b)* (aldehida este solidă). Se cîntăresc 2,5 moli de aldehidă într-un vas Erlenmeyer și se dizolvă într-un volum minim de alcool etilic absolut. Se adaugă apoi un mol de 1-etil-4-piperidonă și 3—5 picături soluție de etilat de sodiu 1 *n*. Se astupă vasul și se lasă la întuneric 24 de ore.

În ambele cazuri, a doua zi, derivații (XI) cristalizează, se separă prin filtrare și se recristalizează din dizolvantul indicat în tabela 1. În cazul difurfuriliden derivatului au fost necesare o răcire puternică (gheață cu clorură de calciu) și frecarea pereților vasului cu o baghetă.

Concluzii

Autorii au sintetizat 1-etil-4-piperidona (I) ($R = C_2H_5$) prin următoarele etape: cianoetilarea etilaminei, alcooliza dinitrilului (VIII), ciclizarea diesterului (IV) la β-cetoesterul (V), hidroliza și decarboxilarea în mediu acid. 1-Etil-4-piperidona formează un picrat cu p.t. 154—156°C, iar prin condensarea cu diverse aldehide aromatice și cu furfurolul în mediu de etilat de sodiu a condus la compușii (XI A—G) de tipul 1-etil-3,5-dibenziliden-4-piperidonei (XI A) și 1-etil-3,5-difurfuriliden-4-piperidonei (XI G). Compușii (XI A—G) au fost caracterizați prin punct de topire, aspect cristalin, analiză elementară și prin spectrele infraroșii.

Bibliografie

1. McElvain, S. M. În: J. Amer. Chem. Soc., **48**, 1926, p. 2 179.
2. Bolyard, N. W. și McElvain, S. M. În: J. Am. Chem. Soc., **51**, 1929, p. 922.
3. Kuettel, G. M. și McElvain, S. M. În: J. Am. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 2 692.
4. Prill, A. și McElvain, S. M. În: J. Am. Chem. Soc., **55**, 1933, p. 1 233.
5. Stork, G. și McElvain, S. M. În: J. Am. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 1 053.
6. Cook, A. H. și Reed, K. J. În: J. Chem. Soc., 1945, p. 399.
7. Leonard, N. J. și Locke, D. M. În: J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 1 852.
8. Wiess, R. și Ebert, J. În: Monatsh., **65**, 1935, p. 399.
9. Vorländer, D. și Hobohm, K. În: Ber., **29**, 1896, p. 1 836.
10. Cromwell, N. H., Miller, F. A., Robinson, A. R., Frank, R. L. și Wallace, D. J. În: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3 337.
11. Leonard, N. J. și Robinson, G. C. În: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2 714.
12. Whitmore, F., Mosher, H., Adams, R., Taylor, R., Chapin, E., Weisel, C. și Yanko, W. În: J. Am. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 725.

Universitatea București
Facultatea de chimie
Laboratorul de sinteze organice

Mioara Frimescu şi D. Săndulescu

PROBLEMELE CONSTRUCTIVE ALE APARATELOR SPECTRALE MODERNE*

Fotomultiplicatoare

Aparatele spectrale cu rezoluţie ridicată au semnale foarte slabe, şi pentru realizarea unor măsurători directe au impus utilizarea fotomultiplicatoarelor ca detectoare de radiaţii.

Sensibilitatea acestor detectoare corespunde intervalului 20—20 000 A/lumen, ceea ce reprezintă o diferenţă considerabilă în raport cu sensibilitatea detectoarelor fotoelectrice descrise anterior (v. Rev. Chim. **15**, nr, 3, mart. 1964).

Limita superioară a iluminării fotomultiplicatoarelor este determinată numai de efectul de oboseală şi de modificarea suprafeţei electrodului prin efectul de încălzire locală, iar limita inferioară este determinată de creşterea curentului de întuneric datorită emisiunii termoionice şi de semnalul de fond, care va fi discutat ulterior.

Domeniul de utilizare a fotomultiplicatoarelor construite în ultimul timp este însă foarte extins, de la 10^{-14} la 10^{-4} lumeni, cu curenţi anodici de aproximativ 1 mA; pentru o bună stabilitate se recomandă valori de 0,1—0,001 mA.

Fotomultiplicatoarele moderne au o constantă de timp mică, răspunzînd la semnale cu o durată de $10^{-8} - 10^{-9}$ s.

Un tub fotomultiplicator constă dintr-un fotocatod şi anod, separaţi printr-un număr de electrozi intermediari, denumiţi dinode, acoperite de un material cu o emisie electronică secundară intensă.

Prin lovirea dinodei cu un fotoelectron primar emis de fotocatod cu o energie de 100—200 eV se emit cîţiva electroni secundari, cu o energie mai scăzută, care pot fi aceleraţi în cîmpul dinodei succesive şi produc din nou alţi electroni secundari. Astfel, curentul de fotoelectroni este amplificat cu produsul dintre coeficientul de emisie secundară ($\alpha = 3-7$) şi factorul de transfer g de la o dinodă la alta; se obţine în general un factor de amplificare ($g\alpha$) de 4,5 pentru fiecare trecere dinodă-dinodă.

Schema de construcţie este prezentată în figurile 1, 2 şi 3 în care se observă şi sistemul de alimentare a fotomultiplicatorului şi de măsurare a curentului anodic. Dinodele pot fi construite sub formă de grile sau cutii şi grile, sub formă de jaluzele veneţiene şi de plăci cu focalizare.

Un tub fotomultiplicator are deci o funcţionare echivalentă cu o fotocelulă cu vid, urmată de un amplificator de curent continuu de o calitate excepţională, deoarece raportul semnal/fond este cu mult mai mare decît în cazul amplificatorului cu tuburi.

Dinodele sînt acoperite cu materiale analoge celor din celulele fotoemisive; astfel, dinodele cu cutie şi grilă sau cu jaluzele veneţiene sînt acoperite de obicei cu Sb-Cs, iar cele cu focalizări sînt acoperite cu AgMgOCs.

Tabela 1 conţine o serie de fotomultiplicatoare cu diferiţi fotocatozi cu specificaţia domeniului spectral corespunzător şi cu randamentul cuantic (numărul de fotoelectroni emişi pentru un foton incident) respectiv.

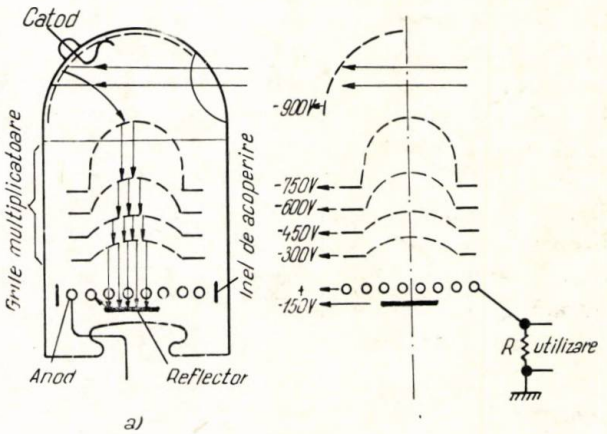


Fig. 1. Schema unui fotomultiplicator cu grile.

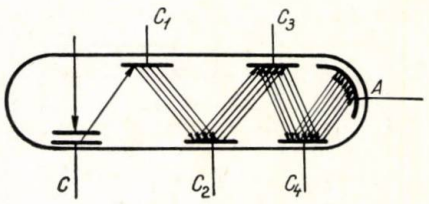


Fig. 2. Fotomultiplicator cu dinode paralele.

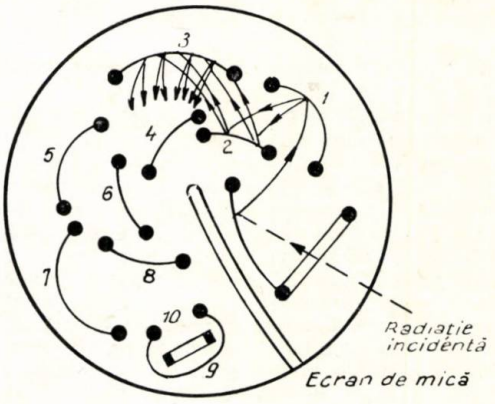
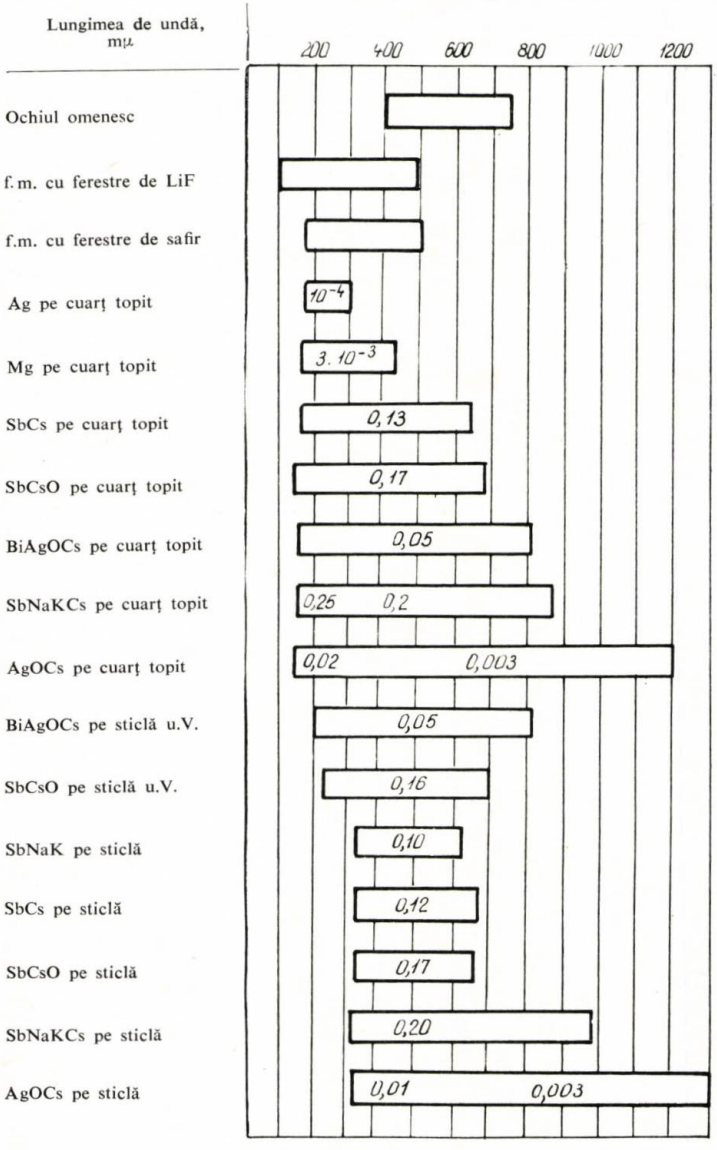


Fig. 3. Fotomultiplicator cu dinode focalizatoare.

* Spectroscopie chimică aplicată. Nota V.

Tabela 1

DOMENIILE SPECTRALE DE UTILIZARE A FOTOMULTIPLICATOARELOR (E.M.I.) MATERIALUL FOTOCATODULUI ŞI RANDAMENTUL CUANTIC



Numărul de dinode este de ordinul 9—11; observînd că în general factorul de amplificare pentru fiecare trecere dinodă-dinodă este 4,5, se obţine un factor de amplificare total de $(4,5)^9 - (4,5)^{11} \simeq 10^6$.

Sensibilitatea fotomultiplicatoarelor S este dată de raportul intensitate curent A/lumen şi depinde de numărul de dinode n.

Considerînd V diferenţa de potenţial aplicat între două dinode succesive, S este proporţional cu $V^{\frac{n}{2}}$, iar curentul anodic obţinut proporţional cu fluxul luminos (Φ) este: $I = S\Phi = k\Phi V^{\frac{n}{2}}$.

Curentul final furnizat de fotomultiplicator corespunde astfel la aproximativ 10^6 electroni pentru fiecare electron primar.

În general dinodele cutie-grilă asigură o construcţie compactă cu fototuburi cu diametre mici (utilizabile în instrumentele portabile), dar au constante de timp proaste, iar limita de curent admisibil nu depăşeşte 1 mA. Dinodele în formă de jaluzele au factori de amplificare mari, un curent de întuneric de valoare scăzută şi constante de timp bune. În general se utilizează acest tip de fotomultiplicator sau tipul cu focalizare; în acest caz constantele de timp au valori optime, iar sistemul asigură o focalizare simplă electrostatică şi nu impun utilizarea unor magneţi permanenţi sau a unor bobine suplimentare de focalizare (de exemplu, fig. 3, fotomultiplicator RCA 931A).

Trebuie observat că prin ionizarea gazelor reziduale apar ioni pozitivi care lovesc fotocatodul şi dinodele, dînd electroni secundari; pentru a împiedica acest efect nedorit se foloseşte ecranul (de mică) reprezentat în figura 3.

Deoarece coeficientul de emisie secundară α depinde de diferenţa de potenţial aplicată conform ecuaţiei indicate, care arată că o mică variaţie în valoarea tensiunii are ca efect o variaţie importantă în valoarea curentului anodic, trebuie să se utilizeze surse de tensiune stabilizate electronic pînă la 1 000 V sau chiar baterii uscate. Filtrarea în cazul redresării curentului de reţea trebuie să fie excepţională, pentru a nu introduce variaţiile de tensiune ale reţelei. Tensiunea de alimentare nu trebuie să fie inferioară potenţialului de saturare (50—100 V), ceea ce ar corespunde unui rezistor de sarcină prea mare sau unei eliminări prea intense. Valorile corespunzătoare ale tensiunii aplicate fiecărei dinode se obţin prin intermediul unui montaj potenţiometric, divizor de tensiune, cu ajutorul unor rezistoare fixe. Oboseala fotomultiplicatorului se evită prin menţinerea unui curent maxim de lucru de 0,1—1 mA şi evitînd iluminările intense. Curentul de întuneric corespunde, după cum s-a arătat, la emisia termică a fotocatodului şi dinodelor; în cazul AgOCs nu depăşeşte densitatea de 10^{-12} A/cm^2.

Curentul rezidual se datoreşte pierderilor prin izolaţie; trebuie să remarcăm că fotomultiplicatorul funcţionează la tensiuni ridicate (1 000 V) şi impune astfel realizarea unor izolări perfecte, lucrul în cameră uscată şi chiar în vid înaintat. Curentul rezidual se poate datora unor pierderi în celulă, şi în acest caz îşi schimbă semnul la schimbarea polarităţii electrozilor.

În general, curentul de întuneric (suma curentului rezidual de pierderi şi de întuneric propriu-zis, deci care se datoreşte emisiunii termoionice) nu depăşeşte valoarea 0,02 μA şi scade într-o mare măsură cu scăderea temperaturii, după cum se indică în figura 4.

Trebuie remarcat că intensitatea curentului anodic măsurat are fluctuaţii, datorită fenomenului discontinuu al emisiunii de pe fotocatod cît şi emisiunii electronilor de pe dinode. Valoarea măsurabilă a puterii radiaţiilor se poate aprecia prin măsurarea fluctuaţiilor (vîrfurilor) de curent mai mari decît o anumită valoare dată, scăzînd vîrfurile corespunzătoare curentului de întuneric.

Deoarece sursa de excitaţie (arc, scînteie, flacără) nu are o emisie constantă, spectrometrele cu fotomultiplicatoare măsoară puterea integrală a radiaţiilor.

Figura 5 reprezintă schematic montajul electronic obişnuit pentru integrarea fotocurentului. Acesta încarcă o capacitate la o tensiune anumită limită (de exemplu 50 V), care permite curentului să treacă printr-un tub electronic, descărcînd astfel condensatorul; impulsul de curent obţinut trece în circuitul dispozitivului de numărare.

Curentul de întuneric se poate compensa prin descărcarea unui condensator cu o viteză egală cu cea de încărcare prin curentul de întuneric, conform montajului schematizat în figura 6, care utilizează o mică fotocelulă iluminată suficient de slab pentru a nu apărea semnale în circuitul de numărare.

Printre avantajele cele mai importante ale fotomultiplicatoarelor trebuie să subliniem încă o dată posibilitatea de măsurare directă a curentului obţinut, corespunzător unui fotocurent al unei celule fotoemisive de $10^{-10} - 10^{-14}$ A, fără a fi necesară introducerea unui amplificator de curent continuu cu tub electrometric la intrare (v. Rev. Chim. **15,** nr, 3, mart. 1963, p. 139).

Măsurarea se poate face cu un instrument electromagnetic cu cadru mobil, ceea ce reprezintă o metodă ieftină, comodă, rapidă, dar indicaţiile sînt neliniare, nestabile şi inexacte.

Se poate folosi un circuit de compensare electrică şi deci un galvanometru de zero, dar această metodă necesită un timp lung de determinare, care se face astfel punct cu punct; cel mai indicat este procedeul cu înregistrator electronic automat, cu compensare şi înregistrare, cu un servomotor acţionat de un amplificator de curent alternativ.

Timpul de răspuns (constanta de timp) mic al fotomultiplicatorului permite observarea fenomenelor care se succed la intervale scurte sau cu o durată de ordinul nanosecundelor, deoarece fotomultiplicatoarele micşorează rezistenţa de intrare

R la R: factor de amplificare. Reamintim că valoarea constantei de timp depinde de produsul RC din circuitul de măsură (R este de ordinul $10^6 - 10^{14}$ ohm şi C de ordinul picofarazilor).

Raportul semnal/fond al fotomultiplicatoarelor se datoreşte fluctuaţiilor în emisia secundară; în cazul amplificatoarelor obţinute cu tuburi, raportul se datoreşte agitaţiei termice a electronilor de conductibilitate în rezistorul de intrare şi este foarte mare în cazul curenţilor mici.

Alături de avantajele prezentate, folosirea fotomultiplicatoarelor în construcţia de aparate spectrale introduce anumite erori de măsurare în analiza spectrală, în special în cazul radiaţiilor cu puteri mici. Printre cauzele care provoacă apariţia acestor erori, se menţionează influenţa fondului continuu al spectrului şi influenţa curentului de întuneric al fotomultiplicatorului.

Fondul corespunzător spectrului continuu limitează sensibilitatea analizei, deoarece pe fotocatodul multiplicatorului cad simultan atît radiaţii de măsurat cît şi radiaţii ale fondului. În figura 7 este reprezentată eroarea medie a determinării concentraţiei cromului; pentru concentraţii mici este indicată deci excitarea în arc, deoarece eroarea medie variază relativ într-o mică măsură, pe cînd prin excitarea în scînteie eroarea este ridicată.

Micşorarea intensităţii fondului continuu poate fi realizată în general fie prin creşterea dispersiei spectrometrului, fie prin alegerea lăţimii optime a fantei; în cazul măsurătorii fotoelectrice, micşorarea efectului fondului se realizează prin compensarea curentului fotoelectric al fondului. În acest scop, fanta de ieşire pentru radiaţii de măsurat este deschisă la o lăţime dublă faţă de lărgimea liniei spectrale studiate. Linia de analiză se situează numai într-o jumătate a fantei.

Prin folosirea unui întrerupător, care închide şi deschide alternativ una dintre jumătăţile fantei, fotocatodul poate fi iluminat alternativ fie cu radiaţia + fond, fie cu fondul simplu. Sincron cu întrerupătorul optic în circuitul anodic al fotomultiplicatorului se modifică polaritatea condensatorului de integrare şi astfel se compensează, în cea mai mare parte, influenţa spectrului continuu. Curentul de întuneric al unui fotomultiplicator are o influenţă analogă asupra măsurătorii curenţilor fotoelectrici slabi; reducerea acestui curent se poate face, după cum s-a arătat, fie prin răcirea fotomultiplicatorului, fie prin compensarea electrică.

Metodele actuale de analiză cantitativă se bazează pe măsurarea intensităţilor relative ale liniilor spectrale, deci pe raportul dintre intensităţile liniei elementului de analizat şi ale elementului de comparaţie (standard intern). Cunoscînd relaţia dintre intensitatea radiaţiei emise şi concentraţia elementului respectiv, de forma:

$$\mathfrak{I} = ac^b$$

în care a şi b sînt constante de lucru, se poate scrie pentru raportul dintre intensitatea liniei de măsurat $\mathfrak{I}_a$ şi a liniei de comparaţie $\mathfrak{I}_c$:

$$\frac{\mathfrak{I}_a}{\mathfrak{I}_c} = \frac{ac^b}{\mathfrak{I}_c} = Ac^b$$

sau:

$$\lg \frac{\mathfrak{I}_a}{\mathfrak{I}_c} = \lg A + b \lg c$$

ceea ce arată că logaritmul raportului intensităţilor $\mathfrak{I}_a$ şi $\mathfrak{I}_c$ este o funcţie liniară de logaritmul concentraţiei.

La instalaţiile fotoelectrice, măsurarea acestui raport se reduce la măsurarea raportului dintre curenţii fotoelectrici corespunzători sau a tensiunilor pe un anumit rezistor introducînd corecţiile pentru sensibilitatea spectrală a multiplicatoarelor (tabela 1). Cea mai simplă metodă constă în măsurarea dezechilibrării unei punţi (metoda de citire directă).

Tensiunea de dezechilibrare V_M este dată de ecuaţia:

$$V_M = R\ (I_c - I_a)$$

în care R este rezistorul de ieşire al fotomultiplicatorului, iar I_c şi I_a sînt intensităţile fotocurenţilor pentru radiaţii de comparaţie şi de analiză.

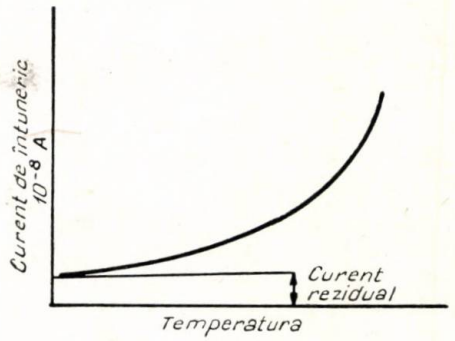


Fig. 4. Variaţia curentului de întuneric cu temperatura.

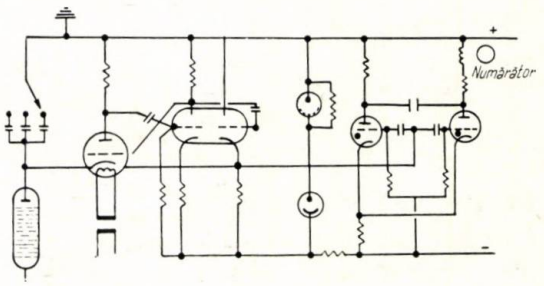


Fig. 5. Schema electronică pentru măsurarea fotocurentului unui multiplicator.

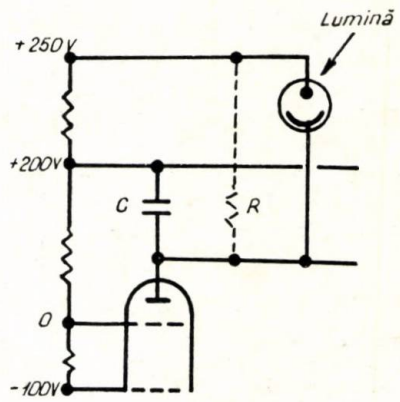


Fig. 6. Circuitul de compensare al curentului de întuneric.

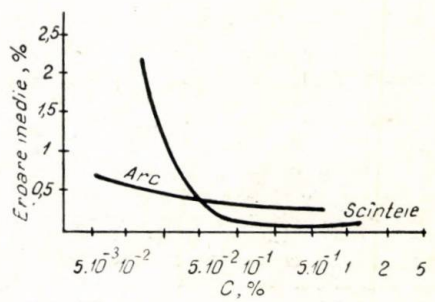


Fig. 7. Curba erorilor prezentate la măsurarea concentraţiei cromului.

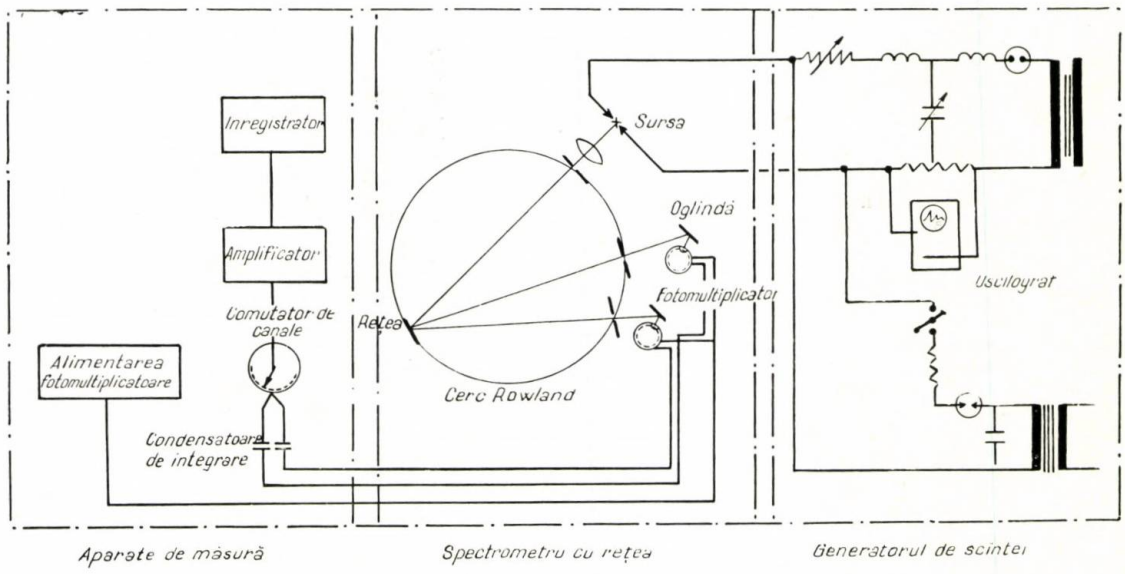


Fig. 8. Schema de principiu a unui spectrometru de emisie înregistrator.

Conform celor arătate anterior:

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{\mathfrak{I}_a S_a\,(\lambda)}{\mathfrak{I}_c S_c\,(\lambda)}$$

în care $S\,(\lambda)$ reprezintă sensibilităţile spectrale ale multiplicatorului (referitoare la domeniul spectral respectiv). Rezultă astfel:

$$b\,\lg C = \lg \frac{RI_c - V_M}{RI_c} - \lg A + \lg \frac{S_c\,(\lambda)}{S_a\,(\lambda)}\,.$$

Bineînţeles că relaţia arată în mod evident că prin înlocuirea multiplicatoarelor curbele de etalonare trebuie refăcute, deoarece se modifică constantele caracteristice.

O aplicare largă o are metoda de zero care, după cum s-a arătat, este mai exactă; în acest caz concentraţia elementului de analizat se determină din raportul tensiunilor aplicate de potenţiometrul divizor de tensiune al alimentării fotomultiplicatorului.

În acest caz, după cum s-a arătat, observînd că $I_a = I_c$:

$$\frac{\mathfrak{I}_a}{\mathfrak{I}_c} = B\left(\frac{V_c}{V_a}\right)^{\frac{n}{2}}$$

unde B este o constantă pentru perechea de fotomultiplicatoare şi rezultă că:

$$\lg V_a = \lg V_c - \frac{2}{n}\,(b\,\lg c + \lg A - \lg B)$$

Menţinînd valoarea constantă pentru tensiunea de comparaţie, indicaţiile voltmetrului care măsoară pe V_a pot fi etalonate direct în concentraţia elementului de analizat.

Instalaţia pentru analiza spectrală automată

Problemele analizei industriale moderne impun simplificarea determinărilor printr-o automatizare maximă. Instalaţiile automate se bazează pe principiul spectrometriei policromatice (măsurarea simultană a intensităţilor liniilor) sau pe principiul spectrometriei monocromatice (măsurarea simultană a intensităţilor liniilor şi a fondului).

Instalaţiile de analiză spectrală cantitative automate destinate studiului aliajelor permit determinarea simultană a şapte componente în aproximativ 40 s. Se pot efectua în mod curent 4 000 de analize şi aproximativ 20 000 de determinări în decurs de o lună.

În figura 8 este prezentată schema de principiu a unei instalaţii spectrometrice automate, care foloseşte un spectrometru cu reţea. Se observă că orice instalaţie automată este compusă din trei unităţi: generatorul de excitare, spectrometrul (cu reţea) pentru dispersia radiaţiilor şi blocul electronic de alimentare şi măsură.

Radiaţiile liniilor de analizat $\mathfrak{I}_a$ şi de comparaţie $\mathfrak{I}_c$ ies prin fantele de ieşire şi cad pe fotomultiplicatoarele corespunzătoare. Curenţii fotoelectrici corespunzători I_a şi I_c încarcă condensatoarele integratoare. La întreruperea excitării, relee speciale introduc circuitele de amplificare prin care se descarcă condensatoarele.

Relee montate la ieşirea amplificatorului se declanşează în cazul cînd tensiunea la intrare în amplificator scade sub o valoare critică V_k. Înainte de începerea măsurătorii, releul din circuitul de comparaţie este închis, iar cel din circuitul de măsură este decuplat; înregistratorul începe înscrierea pe o bandă de hîrtie rulantă cu o viteză constantă la declanşarea releului de ieşire din amplificatorul de măsură. La declanşarea releului analog de la ieşirea din amplificatorul de comparaţie înregistrarea se întrerupe, iar pe bandă apare o linie dreaptă, a cărei lungime este proporţională cu intervalul de timp Δt dintre declanşările de relee. Dacă se consideră V_a şi V_c valorile diferenţelor de potenţial de încărcare a condensatoarelor, se poate scrie:

$$t_a = \text{const.}\ \lg \frac{V_a}{V_k}$$

şi:

$$t_c = \text{const.}\ \lg \frac{V_c}{V_k}\,,$$

respectiv:

$$\Delta t = \text{const.}\ \lg \frac{V_a}{V_c}$$

Deoarece:

$$\frac{\mathfrak{I}_a}{\mathfrak{I}_c} = \frac{S_c\,(\lambda)}{S_a\,(\lambda)}\,\frac{V_a}{V_c}$$

se obţine:

$$|\,\Delta t\,| = \text{const.}\ \lg \frac{\mathfrak{I}_a S_a\,(\lambda)}{\mathfrak{I}_c S_c\,(\lambda)}$$

sau:

$$|\,\Delta t\,| = \text{const.}\left(b\,\lg c + \lg A + \lg \frac{S_a\,(\lambda)}{S_c\,(\lambda)}\right)$$

ceea ce arată că logaritmul concentraţiei elementului de analizat este funcţie liniară de timpul de descărcare, deci de lungimea liniei drepte trasate de înregistrator. Pentru fiecare element se

trasează curbele de etalonare, admiţînd această variaţie liniară, se observă că pentru cazul modificării caracteristicilor sau înlocuirii multiplicatoarelor dreapta ($\Delta\ t$) — lg$C$ se deplasează paralel la o altă ordonată la origine.

O altă instalaţie automată de analiză spectrală, de tipul cuantometru, se bazează pe măsurarea impulsurilor de tensiune, numărul lor fiind proporţional cu curentul fotoelectric de măsurat. Determinarea concentraţiei elementului se face prin compararea numărului de impulsuri pentru element cu numărul de impulsuri pentru radiaţii de comparaţie.

Timpul de înregistrare este de obicei de 20—30 s. În instalaţii de tip Quantovac cu reţea concavă (cu vid 10^{-2} mm col. Hg, pentru determinări în domeniul ultraviolet sub 2 000 Å) se integrează curentul fotomultiplicatorului de măsură pînă cînd condensatorul de comparaţie (pentru fier) ajunge la o anumită valoare a tensiunii, întrerupînd excitarea; în acest moment tensiunile celorlalte condensatoare de măsură sînt citite automat, şi semnalele sînt transmise pe canalele respective la înregistrator. Instalaţia funcţionează în domeniul 1 600—3 300 Å, proba este excitată în curent de argon controlat la presiune redusă, instalaţia este termostată şi permite determinările de P (1 783 Å), S (1 820 Å), As (1 890 Å), C (1 931 Å), Ni (2 316 Å), Si (2 516 Å), Cr (2 677Å), Fe (standard intern, 2 714 Å), Mn (2 933 Å), Al (3 082 Å), V (3 110 Å), Mo (3 133 Å), Sn (3 175 Å), Ti (3 242 Å), Cu (3 274 Å) în oţeluri.

Instalaţia Polyvac funcţionează ca spectrometru de vid cu prisme de fluorină şi permite determinări rapide pentru controlul oţelurilor speciale. Figura 9 reprezintă domeniile şi concentraţia corespunzătoare spectrometrului Polyvac.

Spectrometrul Polyvac are diferite instalaţii accesorii care permit realizarea unui înalt grad de automatizare:

— înregistrator potenţiometric;

— maşină de scris automată;

— calculator analog + maşină de scris cu imprimare directă a rezultatelor în procente;

— calculator analog + maşină de scris + teleimprimator pentru memorizarea şi comunicarea rezultatelor (sau transmiterea lor) la distanţă la un alt calculator pentru o eventuală prelucrare şi comparaţie a rezultatelor.

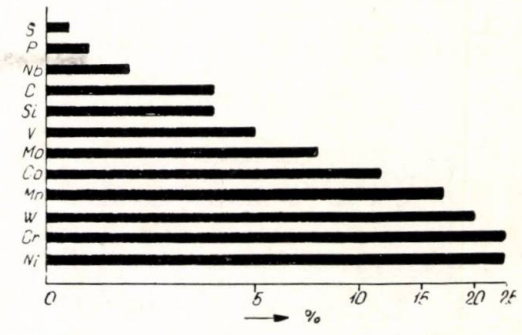


Fig. 9. Domeniul de concentraţie al diferitelor elemente din oţeluri determinate cu o instalaţie Polyvac.

Instalaţiile de analiză spectrală automată funcţionează în condiţii bune numai în încăperi cu aer condiţionat, ecranate electric şi cu o alimentare bine stabilizată.

Costul ridicat al acestor instalaţii este compensat prin rezultatele obţinute; în domeniul analizelor metalurgice se execută analize în intervalul 0,001—20%, cu o precizie medie de $\pm$ 3%. Pentru concentraţii mari precizia cuantometrului este superioară preciziei spectrografelor obişnuite şi aproximativ egală cu precizia obişnuită a metodelor chimice; la concentraţii mici precizia cuantometrelor este superioară metodelor chimice.

Pentru o comparaţie a eficacităţii trebuie să menţionăm că analiza chimică permite efectuarea în medie a 1,85 determinare — oră — om, analiza spectrografică 7, iar analiza spectrală automată 42,5 determinare — oră — om (printr-un calcul aproximativ).

R. Z. Tudose

PROCEDEE OSCILATORII PENTRU INTENSIFICAREA OPERAȚIILOR DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

CURGERI OSCILATORII *

Dezvoltarea în ritm rapid a industriei chimice prin construcția de unități mari și în special prin introducerea în fabricație a unor produse noi impune ca o necesitate permanentă folosirea de noi tehnici care cer condiții de operare deosebite. De exemplu: prepararea unor compuși cu reactivitate mare, realizarea unor presiuni de mii de atmosfere, realizarea unor separări la un grad mare de puritate, intensificarea transferului de căldură și de masă între faze, manipularea unor fluide cu proprietăți deosebite, sinteze radiochimice și biochimice etc.

Ansamblul operațiilor din industria chimică constituie o combinație a trei sau patru procese elementare de transport, și anume: transport de masă, de căldură, de cantitate, de mișcare și de sarcină electrică [10]. Pe de altă parte, se poate admite că toate procesele de evoluție a masei și energiei pot fi prezentate ca o combinare a trei « acțiuni elementare »:

— Transportul de masă și de energie dintr-un punct în altul în cadrul aceleiași faze.

— Transformarea masei sau a energiei dintr-o formă în alta în aceeași fază.

— Transportul de masă dintr-o fază în alta sau a energiei dintr-un sistem material în alt sistem, care se poate petrece fie prin contact direct, fie prin radiații electromagnetice. În cazul transferului prin contact trebuie luată în considerație și interacțiunea dintre faze.

Una dintre căile actuale de dezvoltare a cercetărilor din domeniul operațiilor și aparatelor este axată pe studiul sistemelor cu densități mari de energie sau cu intensități mari de flux. Pe această linie se situează studiul unor noi procedee și al unor noi tipuri de aparate pentru intensificarea proceselor. Multe dintre aceste studii au găsit aplicații industriale imediate. Astfel pot fi date ca exemplu absorbția în strat spumant, coloanele de extracție pulsate etc.

Rezultatele remarcabile obținute prin utilizarea pulsațiilor în extracția lichid-lichid, au determinat apariția a numeroase studii în legătură cu mecanismul intensificării și au sugerat ideea extinderii procedeului și la alte operații. În prezent se studiază din ce în ce mai mult curgerile oscilatorii care au un efect deosebit de favorabil asupra proceselor de transfer de masă și de căldură. Curgerile oscilatorii pot include atît pulsațiile cît și sunetele și ultrasunetele care se transmit într-o fază fluidă și vibrațiile care se imprimă aparatului. Pulsațiile într-o fază fluidă pot fi create cu ajutorul unei pompe cu piston sau cu membrană, cu ajutorul unui burduf, sau prin alte metode [14, 15, 18, 19], iar vibrațiile se pot produce cu un vibrator mecanic sau electric [15].

Oscilațiile includ ca variabile frecvența, amplitudinea, forma și modul de aplicare. Aceste mărimi sînt necesare pentru a putea caracteriza o curgere oscilatorie.

Scopul lucrării de față este de a discuta unele aspec e care interesează ingineria chimică în legătură cu curgerile ondulatorii și cu operațiile care au la bază curgerea. Acțiunea pulsațiilor și vibrațiilor în procesele de transfer de masă și de căldură vor forma obiectul notelor următoare.

Curgerea oscilatorie a unei faze omogene

La curgerea staționară a unui fluid printr-o conductă, profilul vitezelor, funcție de regimul de curgere, corespunde unei parabole sau unei parabole turtite (fig. 1, a). În cazul curgerilor oscilatorii profilul vitezelor prezintă unele particularități (fig. 1, b). Studiile lui R i c h a r d s o n [21] efectuate cu aer pulsat la frecvențe cuprinse între 5 și 25 Hz au scos în evidență acest lucru. Viteza măsurată la capătul liber al tubului, ca valoare medie temporară, atinge un maxim în apropierea peretelui, apoi scade brusc spre perete (fig. 1, b și fig. 2). Efectul inelar care

* Nota I.

apare la curgerea pulsatorie se datorește raportului variabil al forțelor de inerție față de cele de frecare cu distanța de la perete.

Profilurile vitezelor devin mai accentuate la accelerări și mai atenuate la frînări și este de presupus

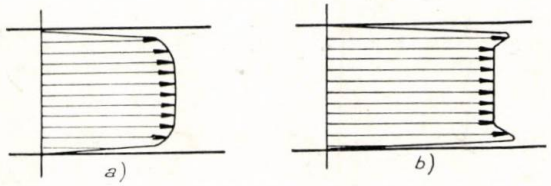


Fig. 1. Profilul vitezelor la curgerea turbulentă nepulsată *a* și pulsată *b*.

că la valori mari ale gradului de ondulare, Z, are loc o curgere inversă în apropierea peretelui.

O rezolvare teoretică pentru comportările vitezei, la curgerea laminară oscilatorie a unui mediu necompresibil, a fost dată de S e x l [26]. El pleacă de la ecuațiile de curgere Navier-Stokes în coordonate cilindrice:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r}\right) \qquad (1)$$

în care r este coordonata radială, iar x — coordonata lungimii.

Pentru presiune presupune o comportare armonică:

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = K e^{if\tau} \qquad (2)$$

unde i este o unitate imaginară, K — o constantă și f — frecvența radială. Pentru viteză ia:

$$v = f(r)\, e^{if\tau} \qquad (3)$$

Înlocuind în ecuația (1) și considerînd $v\ (R) = 0$ obține soluția:

$$v(r, \tau) = -i\frac{K}{f} e^{if\tau}\left[1 - \frac{J_0(r\sqrt{-if/\nu})}{J_0(R\sqrt{-if/\nu})}\right] \qquad (4)$$

unde J_0 este funcția Bessel de ordinul zero.

Pentru oscilații foarte mici partea reală a ecuației (4) este soluționată de:

$$v(r, \tau) = \frac{K}{4\nu}(R^2 - r^2)\cos f\tau \qquad (5)$$

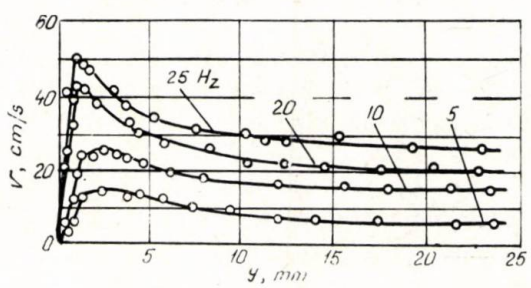


Fig. 2. Dependența vitezei fluxului de aer de distanța de la perete și de frecvență.

Pentru oscilații puternice, pentru partea reală se obține:

$$v(r, \nu) = \frac{K}{f}\left\{\sin f\tau - \sqrt{\frac{R}{r}}\sin\left[f\tau - \sqrt{\frac{f}{2\nu}}(R - r)\right]\right.$$
$$\left.\exp\left[-\sqrt{\frac{f}{2\nu}}(R - r)\right]\right\} \qquad (6)$$

Pentru a putea face o comparație cu rezultatele experimentale, s-a exprimat raportul între variația valorilor medii pătrate ale vitezelor (la o distanță curentă și la distanță maximă), funcție de distanța adimensională de perete:

$$y_1 = y\sqrt{f/2\nu}$$

și s-a obținut:

$$v_m^2/v_{m\infty}^2 = 1 + \exp(-2y_1) - 2\exp(-y_1)\cos y_1. \qquad (7)$$

În figura 3 s-a reprezentat această funcție. Se constată o concordanță satisfăcătoare. Într-o curgere oscilatorie viteza are caracter de strat-limită. Miezul fluidului, față de forțele introduse, se comportă ca un corp rigid, în timp ce în apropierea peretelui apar gradienți de viteză măriți. Creșterea vitezei în stratul-limită de oscilare din apropierea peretelui duce la micșorarea grosimii filmului laminar, și prin aceasta se pot ameliora transferul de căldură și transferul de masă. Acesta este unul dintre fenomenele pentru care curgerile oscilatorii prezintă interes.

O curgere oscilatorie este accelerată și întîrziată într-o alternanță continuă. Perioada de accelerare poate fi considerată ca un proces în care stratul-limită încă nu este complet dezvoltat. Straturi-limită subțiri se formează întotdeauna la începutul dezvoltării straturilor limită, de exemplu la intrarea unui fluid într-o conductă. O curgere cu straturi-limită subțiri înseamnă o ameliorare a transferului de căldură și de masă. Perioada de întîrziere poate fi considerată, de asemenea, un proces similar.

Din cercetările experimentale ale lui S c h u l t z-G r u n o w [24] se știe că întîrzierea temporară într-o conductă determină o creștere temporară a presiunii legată de aceasta. În cazul întîrzierilor puternice este posibilă apariția unor impulsuri perpendiculare pe perete, ceea ce poate duce, de asemenea, la ameliorarea transferului de căldură și de masă.

Curgerea oscilatorie cu două faze

În scopul realizării unui transfer de masă sau de căldură, sau pentru separarea mecanică a unor faze, în practică se întîlnesc numeroase cazuri de curgere cu două faze: lichid-lichid, lichid-gaz, lichid-solid sau gaz-solid. Din rezultatele obținute prin aplicarea pulsațiilor sau a vibrațiilor la aceste sisteme se vor discuta numai aspectele hidrodinamice.

a. *Sistemul lichid-lichid*

În operația de extracție lichid-lichid o fază este dispersată sub formă de picături în cealaltă fază — faza continuă —, care este pulsată. A fost studiat

fenomenul de inerție al picăturilor în regim pulsator. Saint-James și Graham [22] au cinematografiat căderea unei picături într-o coloană de apă pulsată, folosind ca martor o picătură de o densitate egală cu a apei. Datorită inerției picăturii s-a constatat că viteza relativă este negativă în timpul unei părți din perioada pulsatorie, ceea ce înseamnă că în acest interval de timp picătura se va urca în raport cu mediul pulsat. Variația vitezei relative picătură-mediu duce la modificarea liniilor de curent din jurul picăturii și a forțelor eficiente de la interfață.

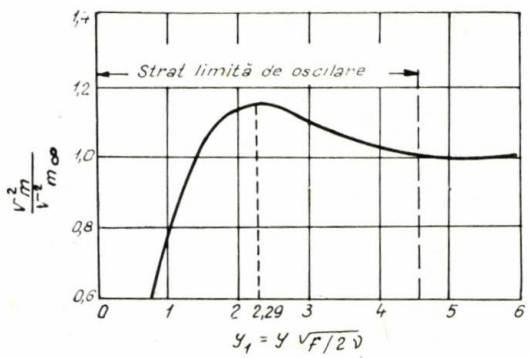


Fig. 3. Dependența valorii medii momentane a pătratului vitezei de distanța adimensională de perete.

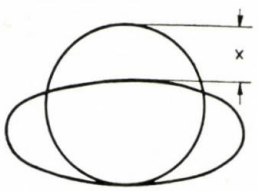


Fig. 4. Oscilațiile unei picături.

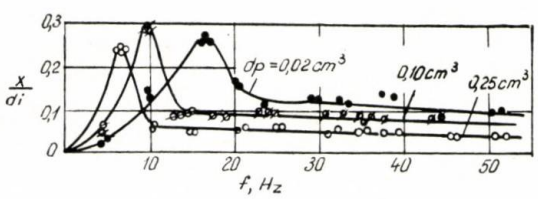


Fig. 5. Dependența amplitudinii oscilațiilor picăturilor funcție de frecvență.

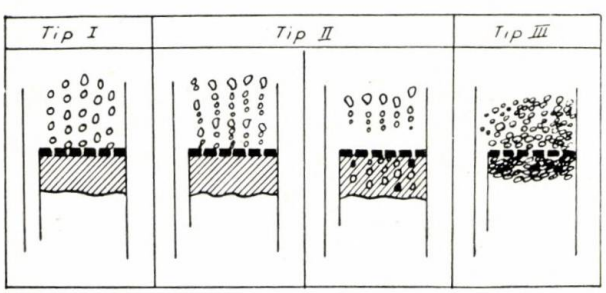


Fig. 6. Tipuri de dispersie a fazelor.

De aici rezultă o modificare a fenomenelor de formare a vîrtejurilor, a circulației interne și a deformării picăturii. Aceste modificări au o influență favorabilă asupra coeficienților parțiali de transfer de masă.

Viteza relativă picătură-fază continuă crește cu inerția picăturii și cu frecvența pulsației. Cu cît picătura este mai mică tendința de apariție a vitezei inverse în timpul unei perioade crește.

În regim pulsat o picătură într-un mediu lichid oscilează periodic între o formă aplatisată și o formă mai puțin aplatisată sau alungită [12] (fig. 4). Aceasta denotă că variația vitezei relative picătură-mediu provoacă și menține oscilațiile. Din cercetările experimentale ale lui Simes și Franke [27] rezultă că picăturile în lichide pulsează cu o frecvență proprie (frecvență de rezonanță) care poate fi calculată cu formula lui Reyleigh:

$$f_0 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{6\sigma}{(3\rho_d - 2\rho_c)R_p^3}} \qquad (8)$$

Reprezentînd raportul dintre amplitudinea oscilației picăturii, x, și diametrul ideal al picăturii * funcție de frecvență, se obțin curbe cu un maxim (fig. 5). Maximul se deplasează spre frecvențe mai mari pe măsură ce scade volumul picăturii. La frecvența de rezonanță transferul de masă atinge valori maxime. Creșterea transferului nu poate fi explicată numai prin mărirea suprafeței de contact, ci este atribuită în special amestecării puternice a picăturii și a mediului înconjurător.

Pentru picături care cad într-o fază continuă în repaus, Garner și Skelland [9] au constatat că viteza căderii se diminuează dacă picăturile oscilează. Aceasta permite să se presupună că oscilațiile provocate de pulsații vor avea o influență analogă asupra căderii.

Saint-James și Graham [22] au constatat experimental că viteza de cădere, funcție de frecvență, trece printr-un minimum ce corespunde frecvenței de rezonanță. Ei au elaborat un dispozitiv [23] cu ajutorul căruia se pot forma picături de dimensiuni uniforme. Diametrul picăturilor se recomandă să fie egal cu diametrul « optim » rezultat ca un compromis între diverse tendințe: suprafață de schimb mare, viteză relativă ridicată, debite de înec mari, posibilități de realizare a circulației în picătură etc. Uniformitatea diametrelor picăturilor, în cazul sistemelor care nu prezintă tendințe puternice de coalescență, creează posibilitatea de a fi aduse toate picăturile la rezonanță, regularizează curgerea fazelor și trebuie să reducă difuziunea axială.

Goldberger și Benenati [11], studiind coloanele de extracție cu talere-sită, au găsit, în

* Prin diametrul ideal se înțelege diametrul unei sfere al cărei volum este egal cu volumul elipsoidal al picăturii.

regim pulsator, existența a trei tipuri stabile, distincte, de dispersie a fazelor (fig. 6).

— Tipul I este similar cu cel de la coloanele nepulsate. Faza dispersă se află sub forma unui strat sub taler și se dispersează în sus prin orificiile talerului, sub acțiunea pulsațiilor.

— Tipul II se caracterizează prin afectarea de către pulsații a ambelor faze. O parte din faza continuă curge prin deversor, iar o parte este dispersată în jos, prin orificiile talerului, în faza ușoară. În acest caz ambele faze sînt dispersate una în alta, după cum alternează pulsația în timpul unui ciclu.

Mărimile picăturilor sînt neregulate, mai mari la începutul pulsației, apoi scad.

— Tipul III se caracterizează prin trecerea concomitentă prin orificii a ambelor lichide în ambele direcții. Picăturile lichidului dispersat sînt neregulate și mult mai mici comparativ cu primele două tipuri, deoarece fazele nu alternează la trecerea lor prin orificii. În figura 7 sînt delimitate cele trei zone de dispersie a fazelor la pulsare, funcție de debitul fazei disperse și de frecvență.

O mărime importantă la operarea coloanelor de extracție lichid-lichid o constituie reținerea. Reținerea fazei disperse depinde de condițiile de operare, adică de regimul în care lucrează coloana. În regimul de amestecare-decantare, la fiecare ciclu complet al pulsației se fac dispersia și separarea unei faze în straturi. Dacă frecvența crește, reținerea descrește pînă la o valoare minimă [25] (fig. 8). Minimul indică punctul de tranziție spre regimul de emulsionare. Dacă frecvența crește în continuare, regimul de emulsionare este pus în evidență prin creșterea numărului de picături și descreșterea picăturilor ca mărime, iar reținerea crește.

Reținerea fazei disperse depinde de amplitudinea fazei disperse (fig. 9). Dacă amplitudinea crește se poate obține aceeași reținere la o frecvență mult mai mică. De asemenea, minimul reținerii crește cu amplitudinea și se deplasează spre domeniul frecvențelor mai mici.

D e f i v e s și S c h n e i d e r [8] au studiat reținerea locală, și anume variația reținerii de-a lungul unei coloane cu talere-sită. În figura 10 este dată dependența reținerii, x_r, funcție de numărul talerului, numerotarea talerelor fiind făcută de jos în sus. Pentru debite suficient de mici reținerea crește spre mijlocul coloanei, atinge un maxim și apoi scade spre vîrful coloanei. Partea crescătoare a curbelor corespunde zonelor din coloană unde picăturile se sparg, viteza medie de ascensiune este în scădere, timpul de reținere crește și corespunzător crește reținerea. După atingerea maximului picăturile practic nu se mai sparg, are loc o mișcare difuzională a picăturilor, determinată de turbulență, difuziunea fiind însoțită de o diminuare a reținerii.

b. *Sistemul lichid-gaz*

Au fost făcute studii privind efectul pulsațiilor atît asupra fazei lichide cît și asupra fazei gazoase [5, 13, 4, 28, 29, 30].

Asupra unei bule de gaz introduse într-o coloană de lichid pulsat [2] acționează o forță F dată de:

$$F = \rho_d \left[V_0 g - 2\pi^2 f^2 a(\Delta V)_M\right] \qquad (9)$$

Primul termen din paranteză reprezintă forța ascensională, iar al doilea termen reprezintă forța care acționează la mișcarea accelerată a lichidului. La anumite valori ale frecvenței și amplitudinii termenul al doilea poate fi egal cu primul ($F = 0$) și bula va sta pe loc. O asemenea stare staționară se obține dacă se lucrează la frecvența de rezonanță a bulei cînd (ΔV) are valori foarte mari.

Un fenomen interesant de migrare ciclică a bulelor a fost descris de B u c h a n a n, J a m e s o n și O e d j o e [7]. Ei au constatat că la anumite amplitudini și frecvențe bulele de gaz se deplasează ciclic de la suprafața coloanei de lichid către fund, aici se unesc și se ridică la suprafață. Fenomenul se repetă ciclic. Migrarea bulelor prezintă importanță întrucît

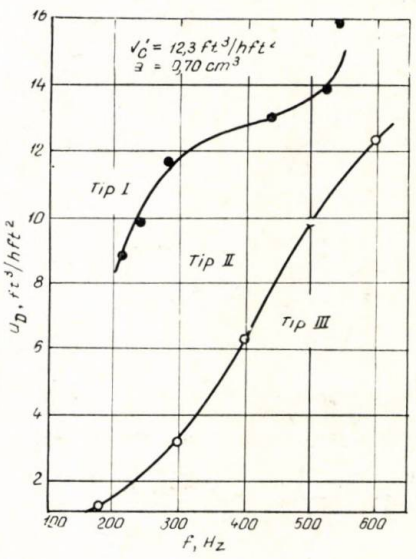


Fig. 7. Zonele de dispersie la pulsare.

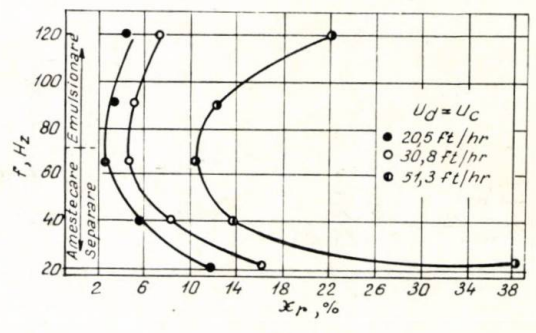


Fig. 8. Efectul frecvenței asupra reținerii, la viteze fictive egale, pentru sistemul apă-benzen.

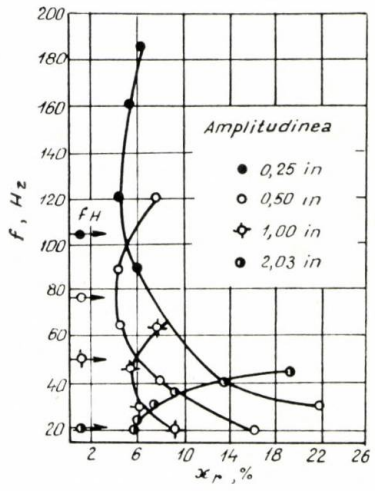


Fig. 9. Efectul frecvenței și amplitudinii asupra reținerii, pentru sistemul apă-benzen.

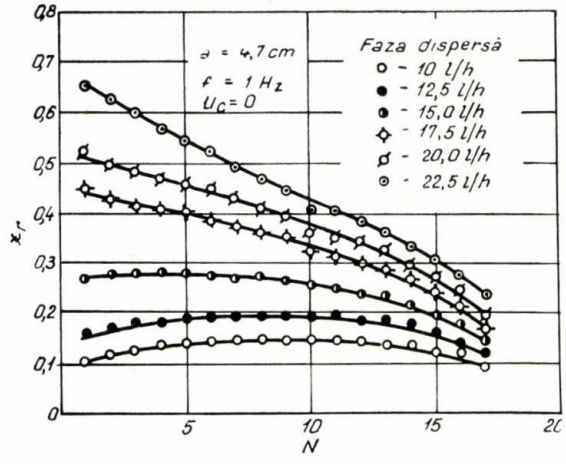


Fig. 10. Efectul debitului fazei disperse asupra reținerii locale.

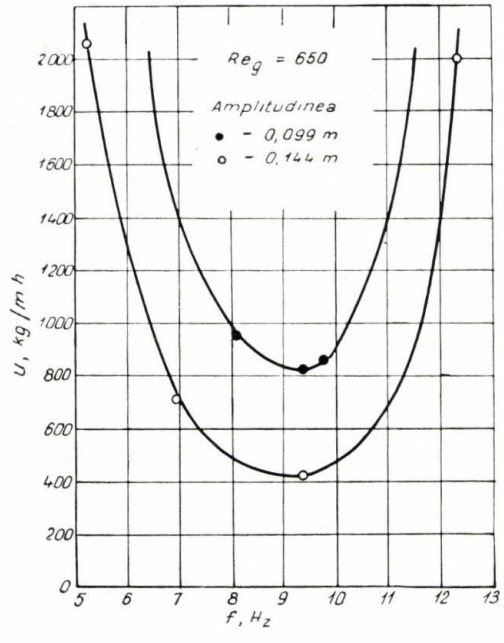


Fig. 11. Dependența intensității de stropire la care începe antrenarea de frecvență și de Re_g.

produce o amestecare violentă a gazului cu lichidul, ceea ce are consecințe favorabile asupra transferului de masă.

A fost stabilită teoretic și verificată experimental o ecuație pentru frecvența minimă, f_c, la care începe migrarea ciclică a bulelor:

$$f_c^2 a = \pm\left((g + \sqrt{3g^2 + \frac{2g P_0}{\rho_c h}}\right) \qquad (10)$$

B a i r d [2], plecînd de la volumul bulei, admițînd condițiile din bulă adiabatice și luînd în considerare energia potențială și cinetică, a stabilit ecuații pentru frecvența de rezonanță a bulei:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R_0}\left(\frac{3kP}{\rho_c}\right)^{1/2}\left[1 + (R_0/R)(4h_1/R - 1)\right]^{-1/2} \qquad (11)$$

și pentru un « piston » gazos:

$$f_0 = \frac{K}{2\pi}\left(\frac{kP}{\rho_c h_1 e}\right)^{1/2} \qquad (12)$$

Ecuația (11) diferă de cea obținută de M i n n a e r t [16] în 1933, prin termenul al doilea din paranteză, termen care ia în considerație parametrii geometrici. Experimental s-a stabilit că ecuația (11) dă erori maxime de $\pm$ 20%, pe cînd ecuația lui Minnaert dă erori cuprinse între 5 și 80%. Ecuațiile sînt importante întrucît permit calculul frecvenței de rezonanță a bulelor de gaz, frecvență la care procesele se petrec cu intensități mult mai mari.

La pulsarea unui strat de lichid prin care trece un ansamblu de bule, numărul acestora în unitatea de volum va crește. În general se constată că reținerea și viteza bulelor depind de frecvența pulsațiilor. Funcție de frecvență se obțin mai multe maxime ale reținerii. Cu cît reținerea crește, viteza ascensională a bulelor scade. Scăderea vitezei explică de ce bulele devin mai sferice în condiții vibratorii. Fără vibrare axa mai mare a bulei este întotdeauna normală la direcția de mișcare, pe cînd cu vibrații bulele au axa mai mare în direcția mișcării cu aproximativ 30%.

La frecvențe înalte de 900—1 100 Hz se constată că marginea bulei care se găsește în lichidul vibrat se sparge, bula luînd o aparență spumoasă [12].

Suprafața unei coloane de lichid pulsat la frecvențe mari are o comportare care depinde de valoarea parametrilor pulsațiilor [6]. În anumite condiții, pe suprafața lichidului iau naștere valuri. La frecvențe joase suprafața lichidului nu se deformează și urmează mișcările pistonului. Crescînd continuu frecvența, suprafața începe să se deformeze, mai întîi la periferie, apoi din ce în ce mai puternic pe întreaga secțiune, ajungînd să antreneze bule de gaz în masa lichidului. După ce maximul de turbulență a fost atins, creșterea în continuare a frecvenței duce la calmarea progresivă a suprafeței, după care fenomenul se repetă.

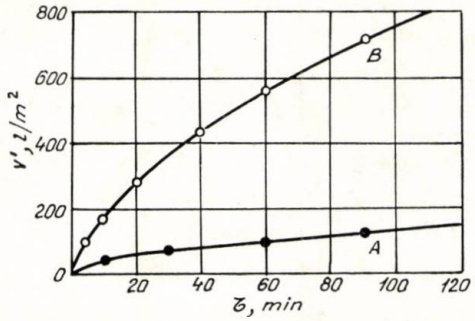


Fig. 12. Dependența cantității de filtrat de timpul de filtrare cu *B* și fără vibrații *A*.

În coloane de absorbție cu pereți udați, dacă se pulsează faza gazoasă, se constată că la anumite frecvențe pe suprafața filmului de lichid apar valuri bruște, din care faza gazoasă antrenează picături [28, 29]. Fenomenul de antrenare apare cu atît mai ușor cu cît crește grosimea filmului de lichid și cu cît amplitudinea pulsației este mai mare. Dependența intensității de stropire la care începe antrenarea, funcție de frecvență, prezintă un minim (fig. 11). Existența minimului se explică printr-un fenomen de rezonanță, cînd amplitudinea pulsației crește foarte mult (1), și acțiunea fazei gazoase pulsate asupra fazei lichide este mai puternică.

c. *Sistemul lichid-solid*

Ultrafiltrările și filtrările unor materiale ca precipitate coloidale și macromoleculare se realizează foarte greu. Cîteva încercări făcute cu un filtru Seitz, prevăzut cu un amestecător-vibrator acționat electromagnetic [31], au dus la rezultate promițătoare. În figura 12 sînt reprezentate datele obținute la filtrarea unei suspensii de hidroxid feric, la o presiune de 3 at. După o oră și jumătate se obține aproximativ de cinci ori mai mult filtrat în cazul utilizării vibrațiilor decît fără vibrații.

În ultimul timp au apărut numeroase noi tipuri de centrifuge cu ajutorul cărora se pot realiza separări dificile [3]. Un tip special este centrifuga pulsantă cu tobă în drepte. Cu aceste aparate se pot realiza amestecarea multiplă și afînarea turtei pe tobă, de aceea pot fi utilizate pentru centrifugarea hidroxizilor vîscoși și a suspensiilor care cer o spălare intensă.

O altă variantă a centrifugii pulsante este formată dintr-o tobă găurită, din care sedimentul este îndepărtat cu ajutorul unui melc. Este folosită pentru substanțe care în timpul centrifugării necesită amestecarea sedimentului și mărirea efectului centrifugării. O variantă constructivă este centrifuga pulsantă cu alunecare, a cărei funcționare constă din vibrații rapide ale fundului și alunecarea rapidă a turtei pe sita tobei. Centrifuga se caracterizează printr-o productivitate mare și printr-o deshidratare completă a produsului.

d. *Sistemul gaz-solid*

Particulele foarte mici, datorită forțelor de suprafață, se aglomerează foarte ușor și îngreuiază operația de fluidizare. Energia sonică aplicată unui strat de granule, sau introducerea în strat a unor talere-sită vibratoare, înlătură acest inconvenient și duce la îmbunătățirea operației [17, 20], de exemplu la fluidizarea unui anumit sort de gips [17] stratul este străpuns de curentul gazos, formîndu-se canale, iar uneori este ridicat în întregime ca un piston. Prin aplicarea energiei sonice aceste fenomene sînt complet înlăturate și are loc expandarea stratului. Stratul este străbătut de bule mici de gaz, gheizerele dispar și întreaga suprafață intră într-o stare de agitare. Expandarea completă a stratului se obține începînd cu frecvența de 20 Hz (fig. 13). Între frecvența de 20 și 670 Hz expandarea se menține constantă, iar pînă la 2 000 Hz apar trei maxime de expandare.

Agitatoarele-sită vibratoare, introduse într-un strat de pulbere de carbon, care este un material dificil de fluidizat, provoacă fluidizarea uniformă a întregului strat la viteze mici ale gazului (fig. 14). Vibrațiile produc starea de fluidizare la viteze la care curgerea singură a gazului este insuficientă. Din reprezentare se observă schimbările simultane care apar în strat în ceea ce privește înălțimea stratului și căderea de presiune. Ambele cresc de la valori foarte mici, la frecvența de zero Hz, la un maxim alungit între 800 și 1 200 Hz. După atingerea condițiilor de fluidizare, căderea de presiune este esențial independentă de debitul de gaz și de frecvența vibrației.

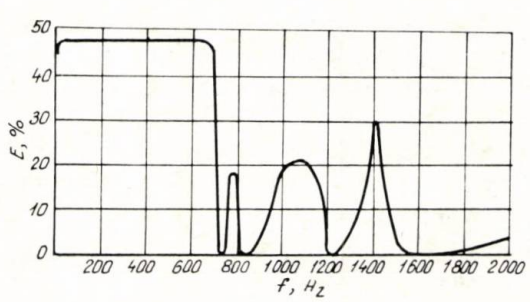


Fig. 13. Dependența expandării de frecvența sunetului.

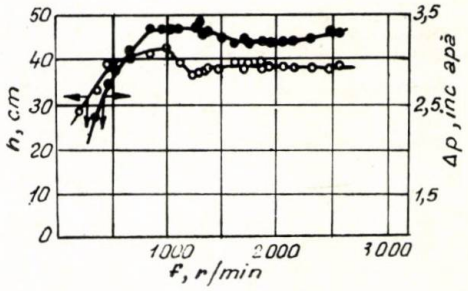


Fig. 14. Dependența înălțimii stratului și a căderii de presiune de frecvența vibrațiilor.

Notaţii

a — amplitudinea pulsaţiei;
d — diametrul;
d_p — diametrul picăturii;
e — înălţimea «pistonului» gazos la echilibru;
E — gradul de expandare al stratului fluidizat;
f — frecvenţa;
f_0 — frecvenţa de rezonanţă;
f_c — frecvenţa minimă la care începe migrarea ciclică a bulelor;
F — forţa;
g — acceleraţia gravitaţiei;
h — înălţimea stratului de granule sau a coloanei de lichid;
h_1 — adîncimea de scufundare a bulei în lichid;
k — coeficientul adiabatei;
K — factorul de corecţie;
p — presiunea;
P — presiunea în bula gazoasă în condiţii statice;
P_0 — presiunea la suprafaţa lichidului;
R — raza coloanei;
R_0 — raza bulei gazoase în condiţii statice;
R_p — raza picăturii;
U — intensitatea de stropire sau debitul unei faze;
v — viteza;
V_0 — volumul unei bule de gaz în regim staţionar;
V' — capacitatea specifică de filtrare;
$(\Delta V)_M$ — valoarea maximă a variaţiei volumului bulei la pulsare;
x_r — reţinerea;
Z — gradul de ondulare egal cu $2\pi af/v$;
y — distanţa de la perete;
ρ — densitatea;
τ — timpul;
μ — viscozitatea dinamică;
ν — viscozitatea cinematică;
σ — tensiunea superficială.

Indici

m — valoarea medie;
d — faza dispersă;
c — faza continuă.

Bibliografie

1. Bădărău, E. şi Grumăzescu, M. Bazele acusticii moderne, Ed. Academiei R. P. R., Bucureşti, 1961.
2. Baird, M. H. I. În: Canad. J. Chem. Eng., **59**, nr. 6, iun. 1963, p. 189.
3. Boguslawski, Z. În: Przem. Chem., **44**, nr. 3, mart. 1965, p. 147.
4. Bratu, E. A. şi Tudose, R. Z. În: Rev. Chim., Acad. Republicii Socialiste România, 1965 (sub tipar).
5. Bretsznajder, S. şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim. Géol. Géogr., **VII**, nr. 8, aug. 1959, p. 591.
6. Bretsznajder, S. şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim., **XI**, nr. 2, febr. 1963, p. 101.
7. Buchanan, R. H., Jameson, G. şi Oedjoe, D. În: Ind. Eng. Chem., Fundam., **1**, nr. 2, febr. 1962, p. 82.
8. Defives, D. şi Schneider, G. În: Gén. Chim., **85**, nr. 6, iun. 1961, p. 246.
9. Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. În: Chem. Eng. Sci., **4**, 1955, p. 149.
10. Le Goff, P. În: Gen. Chim., **90**, nr. 6, iun. 1963, p. 157.
11. Goldberger, W. M. şi Benenati, R. F. În: Ind. Eng. Chem., **51**, nr. 5, mai 1959, p. 641.
12. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: J. Appl. Chem., **12**, nr. 15, 1962, p. 234.
13. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: Chem. Eng. Sci., **13**, 1960, p. 90.
14. Jealous, A. C. şi Johnson, H. F. În: Ind. Eng. Chem., **47**, nr. 6, iun. 1955, p. 1 159.
15. Lemlich, R. În: Ing. Eng. Chem., **47**, nr. 6, iun. 1955, p. 1 175.
16. Minnaert, M. În: Phil. Mag., **16**, 1933, p. 235 (citat în **2**).
17. Morse, R. D. În: Ind. Eng. Chem., **47**, nr. 6, iun. 1955, p. 1 170.
18. Piazza, J. În: Rev. Fac. Ing. Quim., **XXX**, 1961, p. 137.
19. Raghinschi, L. S. şi Sirschi, A. N. În: Him. Prom., **5**, nr. 62, 1960, p. 414.
20. Reed III, T. M. şi Fenske, M. R. În: Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 275.
21. Richardson, E. G. şi Tylor, E. În: Proc. Physic. Soc., **42**, nr. 1, ian. 1929, p. 1.
22. Saint-James, R., Graham, G. P. În: Gén. Chim., **86**, nr. 1, ian. 1961, p. 1.
23. Saint-James, R. şi Graham, G. P. În: Gén. Chim., **91**, nr. 2, febr. 1964, p. 39.
24. Schultz-Grunow, F. În: Forsch. Gebiete Ing.-wes., **11**, 1940, p. 170.
25. Sehmel, G. A. şi Babb, A. L. În: Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., **2**, nr. 1, ian. 1963, p. 38.
26. Sexl, Th. În: Z. Physik, **61**, 1930, p. 349.
27. Siemes, W. şi Franke, M. În: Chem. Ing. Techn., **30**, nr. 3, mart. 1958, p. 165.
28. Tudose, R. Z. Studii cercet. şt., chim. Acad. R. P. R., Filiala Iaşi **XIII**, nr. 2, 1962, p. 319.
29. Tudose, R. Z. Bul. Inst. polit. Iaşi, Serie nouă, **IX (XIII)**, nr. 1–2, 1963, p. 163.
30. Ziolkowski, S. şi Filip, S. În: Przem. Chem., **42**, nr. 2, febr. 1963, p. 99.
31. * * * În: Brit. Chem. Eng. ,**10**, nr. 1, ian. 1965, p. 2.

Laboratorul de operaţii şi utilaje în industria chimică. Institutul politehnic-Iaşi.

Gh. Văsaru

METODE ACTUALE DE DETERMINARE A FACTORULUI DE TERMODIFUZIUNE

În procesul de termodifuziune într-un amestec izotopic sau gazos în care există un gradient de temperatură pot fi distinşi doi curenţi de transport [1]:

– un transport de gaz din regiunea cu temperatura mai ridicată către regiunea cu temperatură mai scăzută, prin care amestecul gazos este transportat ca un întreg, fără a cauza o separare între componentele amestecului;

– un transport difuzibil de sens contrar, în care viteza medie a diferitelor molecule este diferită.

În majoritatea cazurilor moleculele mai uşoare au o viteză medie mai mare în scurgerea difuzibilă şi deci vor fi concentrate în regiunea caldă. Moleculele cu diametrul mai mare se vor ciocni mai des decît cele cu diametrul mai mic, aşa că, în cazul moleculelor cu mase egale, moleculele mai mici se vor concentra în regiunea cu temperatură mai ridicată. În cazul cînd există interacţiuni puternice între molecule, moleculele uşoare vor fi relativ mai împrăştiate decît cele grele. Se poate întîmpla ca în acest caz moleculele mai grele să fie concentrate în regiunea mai caldă.

Reiese deci că, deşi în cîteva cazuri masa moleculei constituie un factor important, diametrul şi tipul de interacţiune moleculară pot, de asemenea, să contribuie la comportarea unui amestec gazos sau izotopic în procesul de termodifuziune.

Ecuaţia difuziunii care ţine cont şi de termodifuziune are forma:

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_2 = \rho D \left(\nabla x_1 - \alpha_T x_1 x_2 \nabla \ln T\right) \tag{1}$$

unde $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$, respectiv x_1, x_2, reprezintă viteza de convecţie, respectiv fracţiunea molară a componentei 1, respectiv 2, a amestecului; ρ – densitatea amestecului; D – coeficientul de difuziune ordinară (de concentraţie); T – temperatura absolută; α_T – factorul de termodifuziune.

Deoarece în stare staţionară:

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_2 = 0 \tag{2}$$

ecuaţia (1) se reduce la:

$$\nabla x_1 = \alpha_T x_1 x_2 \nabla \ln T \tag{3}$$

relaţie care permite calcularea factorului de termodifuziune din date experimentale, relativ la concentraţii şi regimul termic.

Cunoaşterea valorii teoretice sau experimentale a acestui factor pentru un amestec izotopic sau gazos dat prezintă un interes deosebit atît în probleme teoretice legate de interacţiunile moleculare cît în probleme practice legate de separarea amestecurilor izotopice sau gazoase.

Rezultatele teoretice şi experimentale obţinute în legătură cu factorul de termodifuziune în cazul diferitelor amestecuri izotopice au fost expuse şi discutate critic într-o monografie recentă, relativă la termodifuziunea în aceste amestecuri [2].

Scopul lucrării de faţă este de a prezenta bazele fizice ale metodelor actuale de determinare a factorului de termodifuziune în cazul amestecurilor izotopice şi gazoase.

Metoda celor două rezervoare

Prima metodă de determinare experimentală a factorului de termodifuziune a fost metoda cu două rezervoare. Dispozitivul experimental realizat în acest scop constă, principial, din două rezervoare, unul de volum V_1, menţinut la temperatura T_1, şi altul de volum V_2, menţinut la temperatura T_2 ($T_2 > T_1$), care comunică între ele printr-un tub capilar (fig. 1). Amestecul gazos care trebuie studiat este introdus în cele două rezervoare şi, întrucît acestea comunică între ele, presiunea rămîne constantă.

În prezenţa gradientului de temperatură are loc o separare a componentelor, valoarea maximă a acestei separări obţinîndu-se la atingerea stării staţionare. În această stare transportul de materie între cele două rezervoare este nul, efectul de termodifuziune fiind echilibrat de efectul opus al difuziunii de concentraţie [ecuaţia (3)].

Dacă – în stare staţionară – fracţia molară a componentei 1 în rezervorul V_1 este $(x_1)_1$, iar în rezervorul V_2 este $(x_1)_2$, atunci diferenţa de concentraţie dintre cele două rezervoare este dată de integrala ecuaţiei (3):

$$\Delta x_1 = (x_1)_2 - (x_1)_1 = \alpha_T x_1 x_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{4}$$

Această diferenţă în fracţiile molare se numeşte *separare*.

Efectul de separare obţinut în acest mod este mic. O creştere a acestuia poate fi realizată cu ajutorul dispozitivului cu două rezervoare prin întreruperea legăturii dintre ele cu ajutorul robinetului r, evacuarea conţinutului rezervorului ce conţine gazul diluat în componenta interesantă, expandarea gazului din celălalt rezervor şi supunerea din nou procesului de separare, pînă la atingerea stării staţionare. Operaţia aceasta poate fi repetată de cel mult 4–5 ori.

Relaţiile (3), respectiv (4) permit calculul factorului de termodifuziune utilizînd anumite date experimentale.

Din punct de vedere practic, însă, este mai convenabil ca ecuaţia (3) să fie exprimată în funcţie de raportul fracţiilor molare, adică:

$$\nabla \ln \frac{x_1}{x_2} = \alpha_T \nabla \ln T \tag{5}$$

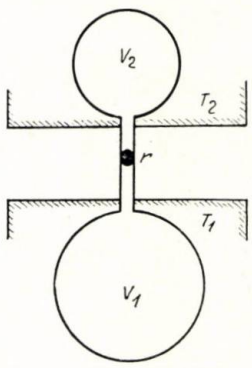


Fig. 1. Schema principială a dispozitivului cu două rezervoare.

Integrarea acestei ecuații duce la:

$$\ln q = \alpha_T \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{6}$$

unde:

$$q = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_2}{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_1}$$

$(x_1/x_2)_2$, respectiv $(x_1/x_2)_1$ reprezentînd raportul fracțiilor molare în rezervorul V_2, respectiv V_1; q se numește *factor de separare*.

Prin urmare:

$$\alpha_T = \frac{\ln q}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \tag{7}$$

Cunoscînd deci valoarea factorului de separare q determinat experimental și temperaturile T_1 și T_2, cu ajutorul relației (7) se poate calcula α_T.

Ca exemplu de dispozitiv cu două rezervoare se dă dispozitivul realizat de G h o z l a n și L o s [3], destinat măsurătorilor de factori de termodifuziune la temperaturi joase în cazul sistemelor de heliu cu compuși de tritiu (T_2, DT și HT) în urme și de hidrogen cu HT în urme (fig. 2). El constă dintr-un rezervor inferior A de 100 cm³, legat prin două capilare de rezervorul superior G de 5 cm³. Rezervorul inferior este introdus într-un vas Dewar, B, prevăzut cu un capac etanș. În afara celor două capilare care leagă cele două rezervoare, sistemul mai este prevăzut cu un tub C pentru introducerea amestecului frigorific în vasul Dewar, o linie de evacuare a gazului, D', și de vidare, D, dispozitive manometrice pentru controlul grosier și fin al presiunii vaporilor, E, F, treceri electrice pentru termometru cu rezistență de platină, precum și o linie de alimentare cu gaz, H.

Capilarele de legătură dintre cele două rezervoare sînt prevăzute cu robinete situate în afara vasului Dewar. Capilarul *1* cu diametrul interior de 3 mm servește pentru termodifuziune, robinetul din celălalt capilar fiind închis. Capilarul *2*, cu diametrul interior de 0,6 mm, este utilizat pentru extracția probelor din rezervorul inferior, după ce rezervorul superior a fost evacuat și robinetul primului capilar închis.

În cazul lui G h o z l a n și L o s, deoarece s-a lucrat cu izotopii hidrogenului (inclusiv tritiu), rezervorul superior era constituit dintr-o cameră de ionizare destinată măsurării activității izotopului radioactiv al hidrogenului — tritiul. Pentru măsurarea conținutului în deuteriu, gazul din rezervorul superior este colectat cu o pompă Töppler și introdus într-o fiolă pentru analiza la spectrometrul de masă. Proba din rezervorul inferior se ia prin capilarul *2*, după evacuarea rezervorului superior.

Procedeul de lucru este simplu: după vidarea sistemului se introduce în rezervoare amestecul de studiat, prin orificiul H. Se stabilește regimul termic dorit și se așteaptă atingerea stării

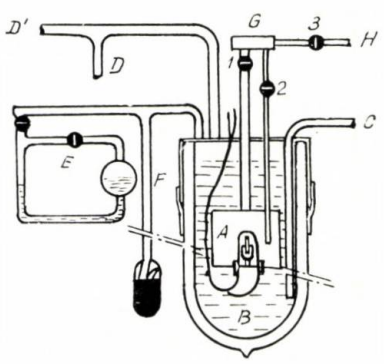


Fig. 2. Dispozitivul cu două rezervoare utilizat de G h o z l a n și L o s pentru determinarea factorului de termodifuziune la temperaturi scăzute.

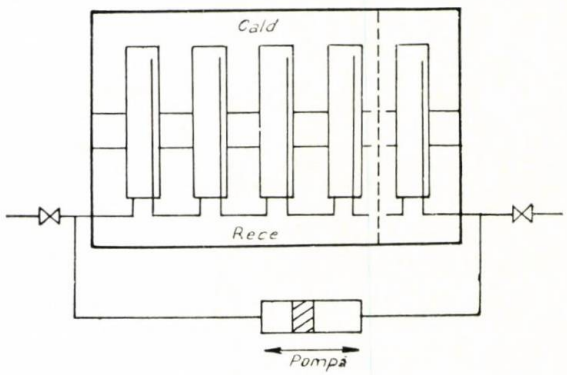


Fig. 3. Schema principială a leagănului de separare.

staționare. Se face extracția probelor, se supun analizei, și cu ajutorul relației (7) se calculează α_T.

În cazul de față lucrîndu-se cu tritiu, analiza s-a putut face destul de exact cu ajutorul unei camere de ionizare, așa că eroarea în determinarea factorului de termodifuziune a fost de aproximativ 5% [3].

În cazurile cînd se lucrează numai cu izotopi stabili analiza include erori mai mari în determinarea lui q, așa că și determinarea lui α_T se face cu o precizie mai scăzută, (de exemplu în cazul sistemului $^{14}N^{15}N - {}^{14}N_2$ eroarea este de 10%), [2].

Metoda celor două rezervoare are avantajul simplității aparaturii, dar prezintă și inconveniente practice, atît datorită necesității manipulărilor de gaze (evacuări, expandări și operații de separare repetate) cît și datorită faptului că procesul elementar de separare nu poate fi repetat decît de 4—5 ori, ceea ce duce la un factor de separare mic și implicit la determinări nu prea precise ale factorului de termodifuziune.

Metoda a fost utilizată și continuă să se utilizeze pentru determinări experimentale de factori de termodifuziune în cazul multor sisteme izotopice și gazoase.

Metoda leagănului de separare

Această metodă a fost introdusă de C l u s i u s și H u b e r [4]. Teoria dispozitivului experimental utilizat de această metodă, numit leagăn de separare sau separator pulsant (Trennschaukel sau swing separator), a fost dată de van der W a e r d e n [5].

Principial, leagănul de separare constă dintr-o serie de tuburi metalice sau de sticlă de 10—16 cm lungime, interconectate prin capilare cu diametrul de ordinul mm. Capetele inferioare ale acestor tuburi sînt menținute la o temperatură mai scăzută, T_1, iar cele superioare la o temperatură mai ridicată, T_2 (fig. 3).

Gazul din capilarele care leagă aceste tuburi este pulsat în ambele sensuri cu o perioadă de 15—20 s, astfel încît se asigură o omogenizare a gazului de la capătul inferior al tubului $n-1$ la cel superior al tubului n.

Variația de concentrație în cazul unui singur tub menținut cu unul dintre capete la temperatura T_1 și cu celălalt la temperatura $T_2 (T_2 > T_1)$ este dată de [6]:

$$\Delta x_1 = \bar{\alpha}_T x_1 x_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{8}$$

unde $\bar{\alpha}_T$ este un factor de termodifuziune mediu în domeniul de temperatură și de concentrație dat. Deoarece variația concentrației obținute cu ajutorul unui singur tub este mică, $x_1 x_2$ din ecuația (8) pot fi înlocuite cu valorile lor inițiale [7]. Astfel, pentru un sistem de n tuburi vom avea:

$$\left[\frac{\Delta x_1}{x_1 x_2}\right]_1 = \left[\frac{\Delta x_1}{x_1 x_2}\right]_2 = \ldots = \left[\frac{\Delta x_1}{x_1 x_2}\right]_n = \bar{\alpha}_T \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{9}$$

indicii inferiori ai parantezelor arătînd numărul tubului.

Din relaţia (9) reiese că:

$$\frac{[\Delta x_1]_1 + [\Delta x_1]_2 + \ldots + [\Delta x_1]_n}{[x_1x_2]_1 + [x_1x_2]_2 + \ldots + [x_1x_2]_n} = \bar{\alpha}_T \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (10)$$

Deoarece compoziţia la capătul inferior al fiecărui tub este aceeaşi ca şi la capătul superior al tubului următor, numărătorul părţii stîngi a ecuaţiei (10) va fi egal cu diferenţa în compoziţie dintre capătul superior al primului tub şi capătul inferior al ultimului tub, adică $[\Delta x]_{1n}$.

Presupunînd în continuare că:

$$[x_1 x_2]_1 + [x_1 x_2]_2 + \cdots + [x_1 x_2]_n \equiv n\,[x_1 x_2]_{\text{iniţial}} \quad (11)$$

ecuaţia (10) se reduce la:

$$\frac{[\Delta x]_{1n}}{n\,[x_1 x_2]_{\text{iniţial}}} = \bar{\alpha}_T \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (12)$$

În realitate, însă, $x_1\,x_2$ variază de la un tub la altul, deşi în majoritatea cazurilor diferenţa este neglijabilă. Presupunînd că x_1x_2 variază astfel încît diferenţa valorilor x_1x_2 între două tuburi consecutive să rămînă constantă, partea stîngă a ecuaţiei (11) poate fi însumată exact, aşa că:

$$[x_1 x_2]_1 + [x_1 x_2]_2 + \cdots + [x_1 x_2]_n = \\ = \frac{1}{2} n \left\{ [x_1 x_2]_1 + [x_1 x_2]_n \right\} \quad (13)$$

Pentru orice alt tip de variaţie ecuaţia (13) nu este exactă.

Factorul de separare Q pentru un sistem cu n tuburi este dat de relaţia:

$$Q = q^n = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{n\alpha_T} \quad (14)$$

q fiind factorul de separare pe un singur tub, iar n — numărul de tuburi.

Relaţia (14) permite — cunoscînd pe Q şi temperaturile T_1 şi T_2 — să se calculeze valoarea experimentală a lui α_T. Se obţine deci:

$$\alpha_T = \frac{\ln Q}{n \ln \frac{T_2}{T_1}} \quad (15)$$

Ca exemplu de leagăn de separare, se prezintă în figura 4 leagănul construit de van der Walk în scopul determinării factorului de termodifuziune în cazul sistemelor ternare $^{20}Ne - {}^{22}Ne - H_2$, $^{36}Ar - {}^{40}Ar - Ne$, $^{20}Ne - {}^{22}Ne - He$ şi $^{12}CO - {}^{14}CO$ cu C_2H_4, $C_2H_2D_2$ şi C_2H_6, [8]. El constă din opt tuburi de sticlă A cu diametrul de 2 cm şi lungimea de 16 cm. Aceste tuburi sînt introduse prin fundul unei băi cu apă B din perspex (răşină sintetică de metacrilat de metil), astfel încît o lungime de 5 cm din partea superioară a tuburilor este în baie; partea inferioară a lor pe o lungime tot de 5 cm este introdusă în cilindri de cupru cu o grosime a pereţilor de 1 mm, care realizează între ei un bun contact termic prin înfăşurarea lor cu folii de cupru. În jurul părţii inferioare a grupului de tuburi este plasată o rezistenţă C destinată încălzirii părţii reci a tuburilor. Această parte a dispozitivului este introdusă într-un vas Dewar, D, şi protejat împotriva afluxului de căldură din mediul înconjurător printr-un strat protector de tempex (spumă de poliuretan), T.

Vasul Dewar este prevăzut cu un mic element de încălzire, F. Reglarea temperaturii părţii reci a unităţii de separare se face astfel: vasul Dewar se umple cu azot lichid, G, pînă la cîţiva cm sub partea inferioară a tuburilor separatoare A. Elementul de încălzire, F, din azotul lichid cauzează o fierbere a acestuia, astfel încît vaporii care răcesc leagănul de separare au o temperatură mai mică decît temperatura necesară. Un termometru cu gaz, H, este conectat la un termostat, K, care cuplează elementul de încălzire, C, atunci cînd temperatura scade sub valoarea dorită şi îl decuplează în caz contrar. Nivelul azotului lichid din vasul Dewar se menţine constant cu ajutorul unui dispozitiv special, M [9]. Temperatura se

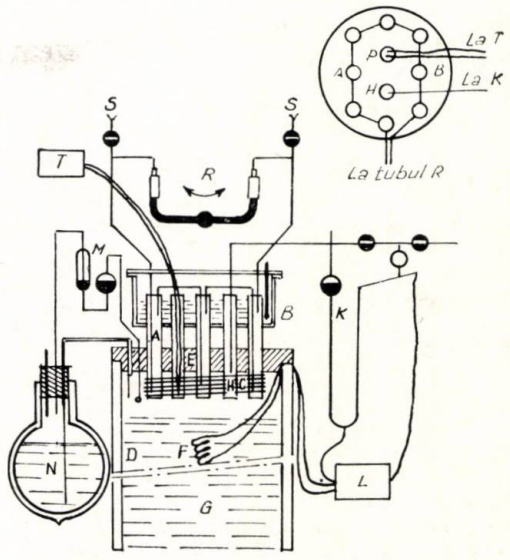


Fig. 4. Leagănul de separare utilizat de van der W a l k pentru determinarea factorului de termodifuziune la temperaturi scăzute.

măsoară cu ajutorul unui termometru cu rezistenţă de platină (100 Ω la 0°C) introdus în tubul *10* al sistemului, alimentat constant cu acelaşi gaz şi la aceeaşi presiune ca şi tuburile de separare. Echilibrul între partea caldă a unui tub şi cea rece a tubului următor se asigură cu ajutorul unei mici pompe cu mercur, R, ce pulsează gazul în sus şi în jos prin capilare. Trebuie asigurată o atenţie deosebită vitezei de pompare: dacă viteza este prea mică, apare retrodifuziunea în capilare; dacă este prea mare se perturbă echilibrul stabilit prin termodifuziune. Teoria lui van der W a e r d e n precizează viteza optimă de pompaj.

Extragerea probelor pentru analiză — după atingerea stării staţionare — se face prin şlifurile S.

Cu acest leagăn s-au putut efectua măsurători de α_T la 77°K (punctul de fierbere al azotului lichid) şi peste 125°K. Fluctuaţiile de temperatură s-au menţinut în limitele unui grad.

Erorile în determinarea lui α_T în cazul sistemelor măsurate de S l i e k e r cu acest leagăn sînt următoarele: 1—5% pentru sistemul $HT - H_2$; 3—10% pentru sistemul $D_2 - DT$; 4—30% pentru sistemul $D_2 - HT$; 1—7% pentru sistemul $DT - {}^4He$ şi 1—4% pentru sistemul $T_2 - {}^4He$ [10]. În cazul sistemelor cu CO, unde precizia analizelor este mai mică, erorile pot depăşi 15% [8].

Introducerea acestei noi metode pentru determinarea experimentală a lui α_T a dus la o multiplicare considerabilă a procesului elementar de separare. Acest fapt a permis o determinare mai precisă a factorilor de separare Q şi deci, implicit, o determinare mai precisă a factorului de termodifuziune.

În plus, faptul că leagănul de separare necesită diferenţe mici de temperatură între capetele rece şi cald, pot fi efectuate determinări destul de precise ale acestui factor în intervale mici de temperatură.

Timpul de operaţie este mai redus decît în cazul metodei cu două rezervoare, iar în cursul funcţionării dispozitivului nu sînt necesare manipulări de gaz. Acestea sînt două atribute în plus faţă de metoda precedentă.

Metoda leagănului de separare este frecvent utilizată pentru determinări de factori de termodifuziune, atît pentru amestecuri izotopice cît şi pentru amestecuri gazoase.

Metoda coloanei de termodifuziune

O coloană de termodifuziune constă în principiu dintr-o ţeavă, C, din metal sau sticlă, cu diametrul interior variind între 0,8 şi 2,5 cm, menţinută la temperatura T_1, de obicei cu ajutorul unei mantale de răcire cu apă şi un corp încălzitor central, D, menţinut la temperatura, T_2 ($T_2 > T_1$). Diferenţa de temperatură ΔT dintre cei doi pereţi ai coloanei este de ordinul sutelor de grade.

Coloana de termodifuziune permite o multiplicare considerabilă a efectului elementar de separare, datorită faptului că în interiorul coloanei se suprapun două efecte care concură la această multiplicare: peste efectul de termodifuziune propriu-zis care are loc între cei doi pereți în prezența gradientului termic și prin care componenta ușoară se concentrează spre peretele cald, iar componenta grea spre cel rece, se suprapune un efect convectiv care duce, în final, la concentrarea componentei ușoare la capătul superior al coloanei și a componentei grele la cel inferior. În figura 5 se prezintă schematic curenții din coloană: A reprezintă direcția componentei ușoare; B — direcția componentei grele a amestecului.

Teoria coloanei a fost tratată de diferiți autori. În cele ce urmează ne vom referi la rezultatele teoriei lui J e n s e n [11].

Conform acestei teorii, transportul net de materie al unei componente în direcția verticalei, z, este dat de relația:

$$\tau_1 = \tau_0 \left(x_1 x_2 - l_0 \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}z} \right) \tag{16}$$

și de o relație similară pentru transportul τ_2 a celeilalte componente.

În relația (16):

$$\tau_0 = 2\pi\, Ra\, D\, \alpha_T \frac{\Delta T}{\overline{T}} \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \tag{17}$$

$$R_0 = b \sqrt[3]{\frac{\eta D \overline{T}}{g \rho \Delta T}} \tag{18}$$

$$l_0 = \frac{0{,}373}{\alpha_T} \frac{R_0 \overline{T} d}{\Delta T} \left[\left(\frac{R}{R_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 \right] \tag{19}$$

parametrii a, b, d fiind dependenți numai de geometria coloanei:

$$a = \frac{0{,}67}{\ln \frac{R}{r}} \cdot \frac{\ln \frac{R}{r} - 2}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88} \tag{20}$$

$$b = 5{,}57 \sqrt[3]{\ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}} \tag{21}$$

$$d = \ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}{\ln \frac{R}{r} - 2} \tag{22}$$

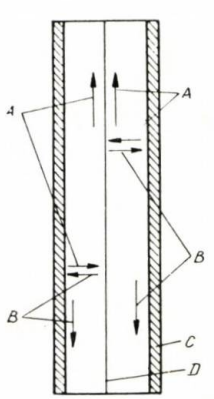


Fig. 5. Schema principială a coloanei de termodifuziune.

Acești parametri au fost calculați și tabelați pentru rapoartele $10 \leqslant R/r \leqslant 95$ pentru $r = 0{,}015$; $0{,}02$ și $0{,}03$ cm în lucrarea [12].

În relațiile menționate R reprezintă raza coloanei, cm; r — raza corpului încălzitor (a firului de sîrmă), cm; ρ — densitatea gazului, g/cm^3; η — viscozitatea gazului, g.cm^{-1}. s^{-1}; D — coeficientul de difuziune ordinară, cm^2. s^{-1}; α_T — factorul de termodifuziune; $\Delta T = T_2 - T_1$; $\overline{T}$ — temperatura medie a gazului din coloană; g — accelerația gravitațională, cm.s^{-2}.

În stare staționară $\tau_1 = -\tau_2$, așa că ecuația de transport (16) devine:

$$x_1 x_2 = -l_0 \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}z} \tag{23}$$

Integrarea acestei ecuații cu condițiile la limită $x = x(0)$ pentru $z = 0$ și $x = x(Z)$ pentru $z = Z$ (Z fiind lungimea coloanei de separare), duce la soluția:

$$\frac{x(Z)}{1 - x(Z)} = \frac{x(0)}{1 - x(0)} \exp\left(\frac{Z}{l_0} \right) \tag{24}$$

sau:

$$Q = \frac{x(Z)}{1 - x(Z)} \cdot \frac{1 - x(0)}{x(0)} = \exp\left(\frac{Z}{l_0} \right) \tag{25}$$

sau:

$$\ln Q = \frac{Z}{l_0} \tag{26}$$

Aici Q prin definiție reprezintă *factorul de separare al coloanei*. Integrarea s-a făcut în ipoteza că l_0 nu variază cu lungimea coloanei. Parametrul l_0, numit *lungime caracteristică*, dă dependența factorului de separare de condițiile de lucru (temperatură și presiune), de geometria coloanei și de caracteristicile gazului.

Luînd în considerare că $D \sim p^{-1}$, $\rho \sim p$ și $\eta \sim p^0$, se poate scrie [13]:

$$\ln Q = \frac{\frac{A}{p^2}}{1 + \frac{B}{p^4}} \tag{27}$$

unde:

$$A = \frac{\alpha_T Z \Delta T}{0{,}373\, \overline{T} R^4 d} (R_0^3 p^2) \tag{28}$$

$$B = \frac{2}{R^6} (R_0^6 p^4) \tag{29}$$

Ținînd cont de expresia lui R_0, se observă că parametrii A și B sînt independenți de presiune; ei sînt funcție de geometria coloanei, de caracteristicile amestecului gazos și de temperatură.

Valoarea maximă a lui Q, respectiv $\ln Q$, se obține pentru presiunea $p = B^{1/4}$, deci:

$$\ln Q_{\max} = \frac{1}{2} \frac{A}{B^{1/2}} \tag{30}$$

Substituind în relația (30) expresiile lui A și B date de relațiile (28) și (29) se obține:

$$\ln Q_{\max} = \frac{Z \Delta T}{1{,}055\, \overline{T} R d} \cdot \alpha_T \tag{31}$$

relație care permite calculul lui α_T. Într-adevăr:

$$\alpha_T = F \ln Q_{\max} \tag{32}$$

unde:

$$F = \frac{1{,}055\, \overline{T} R d}{Z \Delta T} \tag{33}$$

este un factor care depinde de geometria coloanei și de temperatura de lucru și este independent de natura gazului.

Presiunea optimă de operaţie dată de relaţia $p = B^{1/4}$ variază de la un amestec gazos la altul.

Ţinînd cont de relaţiile (18) şi (29) se obţine:

$$B^{1/2} = p^2_{\text{optim}} = \frac{2b^6}{R^6} \cdot \frac{\overline{T}}{g\,\Delta T} \cdot \frac{\eta D}{\rho} p^2 \tag{34}$$

sau:

$$B^{1/2} = p^2_{\text{optim}} = C \frac{\eta D}{\rho} p^2 \tag{35}$$

unde:

$$C = \frac{2b^6}{R^6} \cdot \frac{\overline{T}}{g\,\Delta T} \tag{36}$$

este o constantă dependentă de geometria şi de temperatura de lucru a coloanei şi independentă de gazul utilizat.

Operînd deci cu o coloană cu o geometrie dată şi un gradient de temperatură dat, se poate determina factorul de termodifuziune plecînd de la valoarea lui $Q_{\max}$, dacă se cunoaşte F [relaţia (33)]. Astfel, relaţia (35) permite să se determine experimental condiţiile pentru care se obţine un $Q_{\max}$.

Expresia lui F poate fi pusă şi sub forma:

$$F = f \frac{\overline{T}}{\Delta T} \tag{37}$$

unde:

$$f = \frac{1{,}055\ Rd}{Z} \tag{38}$$

este o constantă care depinde numai de geometria coloanei.

Temperatura medie poate fi calculată fie cu relaţia lui Brown [14]:

$$\overline{T} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{39}$$

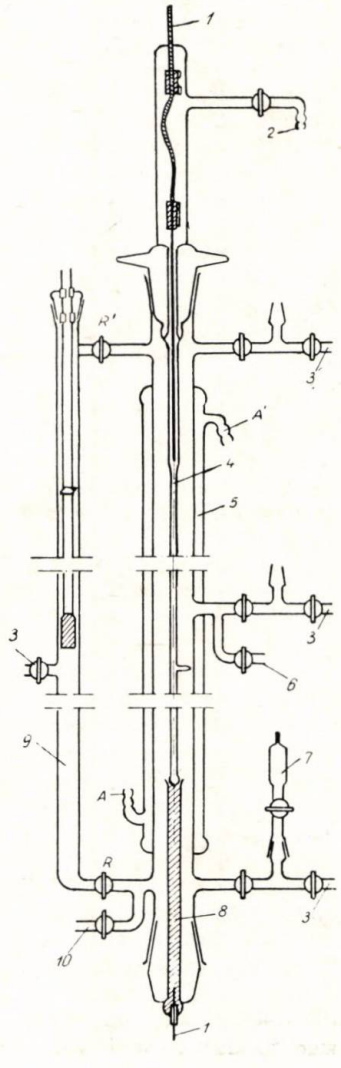


Fig. 6. Coloana de termodifuziune utilizată de Schirdewahn, Klemm şi Waldmann pentru determinarea factorului de termodifuziune în amestecurile izotopice ale hidrogenului:

1 — treceri prin sticlă cu wolfram; *2* — vidare şi hidrogen; *3* — vidare; *4* — firul coloanei; *5* — peretele exterior al coloanei; *6* — introducerea gazului; *7* — fiolă de extracţie; *8* — baie de mercur; *9* — circuit convector; *10* — la manometru cu mercur; *A*, *A'* — intrarea, respectiv ieşirea apei de răcire.

în ipoteza că α_T variază liniar cu T^{-1} — ipoteză acceptabilă în cazul gradienţilor mici de temperatură —, fie cu alte relaţii [2].

Factorul de multiplicare al procesului elementar de separare care se obţine cu o coloană de termodifuziune de un anumit tip este dat de raportul:

$$n = \frac{\ln Q_{\max}}{\ln q} \tag{40}$$

ln q fiind dat de relaţia (6).

Astfel, din relaţiile (32) şi (6) se obţine:

$$n = \frac{1}{F \ln \frac{T_2}{T_1}} \tag{41}$$

În figura 6 se prezintă ca exemplu coloana de termodifuziune utilizată pentru determinarea factorului de termodifuziune de către Schirdewahn, Klemm şi Waldmann în cazul sistemelor HT şi DT în D_2 şi HT în H_2 [15]. Coloana are lungimea de 320 cm, diametrul interior de 3,8 cm şi grosimea peretelui de 0,3 cm. În interiorul coloanei există o capilară de sticlă cu diametrul exterior de 0,6 cm şi diametrul interior de 0,5 mm, centrată cu trei inele centratoare de sticlă. În interiorul acestui capilar există o sîrmă de wolfram, *4*, cu diametrul de 0,3 mm, destinată încălzirii coloanei. La partea inferioară acest fir împreună cu capilara este introdus într-o baie de mercur, *8*, destinată atît realizării unui contact electric al firului cît şi permiterii dilatării acestuia împreună cu capilarul, datorită încălzirii.

Pentru protejarea sîrmei de wolfram şi în acelaşi timp pentru îmbunătăţirea contactului termic spre peretele interior al capilarului, interiorul s-a umplut prin, *2*, cu hidrogen la presiunea de 100 torr.

Coloana este prevăzută cu cinci locuri de extracţie a probelor (în figura 6 se prezintă numai trei locuri). Cele două capete ale coloanei sînt legate prin intermediul robinetelor, *R*, *R'*, printr-un circuit convector, *9*, care se încălzeşte prin intermediul unor sîrme de platină dispuse în interiorul lui. Acest circuit serveşte la reamestecarea gazului după sfîrşitul unei experienţe în vederea unei noi experienţe. În timpul funcţionării coloanei robinetele *R*, *R'* sînt închise.

Extracţia probelor se face în fiole de aproximativ 5 cm^3. Probele extrase se introduc cu ajutorul unei pompe Töppler fie într-o cameră de ionizare, sau un contor proporţional atunci cînd se lucrează cu izotopi radioactivi în fază gazoasă, fie într-un spectrometru de masă, în cazul izotopilor stabili.

Erorile determinărilor factorului de termodifuziune au fost de 2,5% pentru sistemul HT — H_2 şi 6% pentru sistemul D_2 — HT [15].

Metoda coloanei de termodifuziune dă rezultate destul de precise în cazul izotopilor hidrogenului. În cazul izotopilor mai grei, precizia în determinarea lui α_T scade. Datorită avantajului practic pe care îl prezintă această metodă, ea este indicată în cazurile cînd se cer numai valori calitative ale acestui factor.

Bibiliografie

1. de Vries, A. E. The enrichment of radioactive isotopes by thermal diffusion, thesis, Amsterdam, 1956.
2. Văsaru, Gh. Thermal diffusion in isotopic gaseous mixtures (sub tipar: Fortschritte der Physik).
3. Ghozlan, A. I. şi Los, J. În: J. Chim. Phys., **60**, nr. 1—2, 1963, p. 178.
4. Clusius, K. şi Huber, M. În: Z. Naturf., 10*a*, 1955, p. 230.
5. van der Waerden, B. L. În: Z. Naturf., 12*a*, 1957, p. 583.
6. Moran, T. I. şi Watson, W. W. În: Phys. Rev., **109**, 1958, p. 1 184.
7. Saxena, S. C., Kelley, J. G. şi Watson, W. W. În: The Physics of fluids, **4**, nr. 10, oct. 1961, p. 1 216.
8. van der Valk, F. Thermal diffusion in ternary gas mixtures, thesis, Amsterdam, 1963.
9. Feld, M. şi Klein, F. S. În: J. Sci. Instr., **31**, 1954, p. 474.
10. Slieker, C. J. G. Thermal diffusion of asymetric molecules, thesis, Amsterdam, 1964.
11. Jensen, H. În: Angew. Chem., **54**, 1941, p. 405.
12. Văsaru, Gh. În: Stud. cercet. fiz., **13**, nr. 6, 1962, p. 947.
13. Quintanilla, M. Thermodiffusion en sistemas binarios de isotopos de neon, metano y mezglas de ellos, tesis, Zaragoza, 1963.
14. Brown, H. În: Phys. Rev., **58**, 1940, p. 661.
15. Schirdewahn, J., Klemm, A. şi Waldmann, L. În: Z. Naturf., 16*a*, 1961, p. 133.

Institutul de fizică atomică
Secţia Cluj

Gh. Bocancea

DOZATOARE MODERNE PENTRU MATERIALE GRANULARE ŞI LICHIDE

Determinările cantitative corecte constituie, alături de determinările calitative, condiţia fundamentală a oricărui proces de fabricaţie în care intră mai mulţi componenţi. Stabilirea consumurilor specifice de materii şi materiale pe baze ştiinţifice se poate realiza numai în limita determinărilor cantitative a tuturor componenţilor în procesul tehnologic respectiv.

Calitatea produselor finite şi preţul de cost al acestora sînt determinate direct de mijloacele de măsurare cantitativă a reţetelor de fabricaţie.

În industrie se folosesc curent materiale granulare, materiale pulverulente şi materiale lichide. Dozarea corectă în condiţii industriale a acestor materiale constituie chezăşia realizării în fabricaţie a reţetelor respective stabilite în laborator.

În cele ce urmează se prezintă cîteva tipuri de dozatoare moderne aplicabile în procesele industriale cu grad de automatizare ridicat:

— Dozatorul automat cu bandă este un utilaj care asigură un debit gravimetric predeterminat de material granular sau pulverulent într-un proces industrial; în acelaşi timp realizează contorizarea în greutate a materialului debitat atît local cît şi la distanţă, cu indicarea debitului instantaneu la distanţă. Dozatorul se pretează în instalaţii industriale prevăzute cu tablouri de comandă şi supraveghere centralizată.

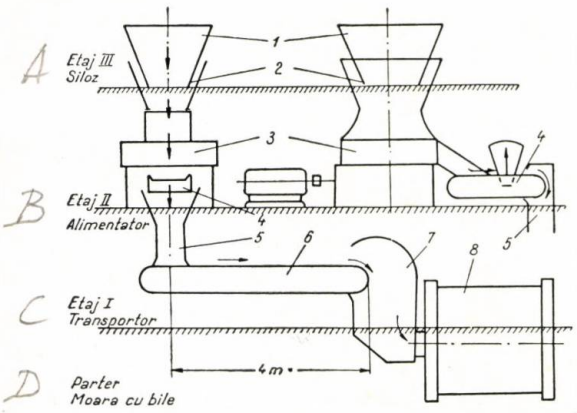


Fig. 1. Schema sistemului clasic de alimentare a morii cu bile prin alimentator cu disc:

1 — siloz cu material; *2* — pîlnie de racord; *3* — alimentator cu disc; *4* — cîntar bandă regulator; *5* — jgheab; *6* — bandă transportoare; *7* — pîlnie de alimentare a morii: *8* — moară cu bile.

— Dozatorul volumetric pentru lichide dozează cantităţi constante predeterminate de lichide (apă şi similare) după comenzi de la distanţă doză cu doză sau după program.

— Dozatorul gravimetric pentru lichide este destinat dozării gravimetrice a lichidelor de diferite fluidităţi, cu precizie de dozare ridicată.

Domeniul de utilizare a acestor utilaje cuprinde mai multe ramuri industriale, cu procese industriale diferite.

Dozatorul cu bandă a găsit o primă aplicare ca alimentator adecvat pentru morile industriale de măcinat cu bile în industria aluminei.

Instalaţia clasică de alimentare cu bauxită a unei mori cu bile este schematizată în figura 1. În figura 2 este reprezentată schematic instalaţia de alimentare a unei mori cu bile cu dozator automat cu bandă. După cum se observă din figuri, utilizarea dozatorului a suprimat din flux mai multe utilaje: alimentator cu disc *3*, cîntar bandă *4* şi bandă transportoare *6*. Utilajele înlocuite sînt de provenienţă străină, totalizînd circa 10 t şi o putere instalată de 9,2 kW. Valoarea acestor utilaje reprezintă valoarea dozatorului cu bandă de 15 ori. Din figurile 1 şi 2 rezultă reduceri însemnate de spaţii de montaj atît în înălţime cît şi ca suprafaţă, ceea ce reduce considerabil valoarea de investiţie în construcţia halei respective.

Pe lîngă avantajele economice de investiţii, de întreţinere şi consum de energie, dozatorul cu bandă se impune prin performanţele tehnice, mult superioare faţă de utilajele clasice pe care le înlocuieşte.

Perspectivele imediate de aplicare a dozatorului sînt în industria cimentului la alimentarea morilor de măcinare a materiilor prime, precum şi la alimentarea focarelor cu combustibil solid.

În industria sticlei şi a faianţei dozarea continuă gravimetrică a materiilor prime, nisip, dolomită, sodă, calcar, poate ridica problema malaxării continue cu efect de mare productivitate.

În industria preparării betoanelor, mortarelor şi asfalturilor o grupă de dozare se poate folosi pentru dozarea agregatelor şi cimentului. Punerea la punct a unor malaxoare continue recent apărute în tehnica mondială, va permite instalarea unor staţii de betoane de mare productivitate.

În fabrici de granulit, cărămidă şi cărămidă refractară folosirea dozatorului cu bandă înlătură neajunsurile actuale, datorită dozării volumetrice a materiilor prime.

În industria siderurgică utilajul are aplicabilitate la dozarea cocsului, minereului de fier şi pietrei de var, la alimentarea furnalelor şi la dozarea componenţilor pămînturilor de formare pentru turnătorii.

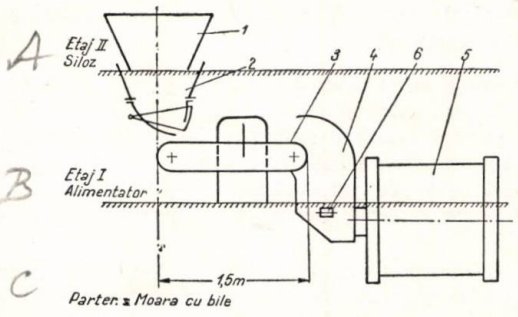


Fig. 2. Schema alimentării morii cu bile prin dozator automat cu bandă:

1 — siloz cu material; *2* — pîlnie de racord; *3* — dozator cu bandă; *4* — pîlnie de alimentare a morii; *5* — moară cu bile; *6* — limitator de nivel.

Dozarea saramurii şi a apei în fabricile de pîine, paste făinoase, preparate zaharoase determină indicii calitativi ai produselor.

La prepararea amestecului pămîntului de formare în turnătorii, de asemenea, se cere dozarea apei. Gradul de umidificare constantă asigură forme de calitate şi rugozitate uniformă a suprafeţelor pieselor turnate.

În industria textilă, la prepararea băilor de vopsire a fibrelor textile, dozarea apei se impune pentru asigurarea soluţiilor constante din punctul de vedere al nuanţelor.

În construcţii, la prepararea betoanelor, raportul constant apă/ciment este factorul hotărîtor în rezistenţa construcţiei. De asemenea, la fabricile de cărămidă, ţiglă, cărămidă refractară, granulit etc. dozarea apei constituie factorul hotărîtor al calităţii produselor.

La morile de măcinare umedă, dozatoarele pentru lichide pot fi folosite la dozarea componentului lichid al procesului tehnologic de măcinare.

S-au enumerat o serie de domenii de aplicare imediată a dozatoarelor, precum şi cîteva domenii de perspectivă. Lista sectoarelor de aplicare a dozatoarelor ar putea fi mult continuată, ţinînd seamă că, prin simple modificări ale schemelor electrice, dozatoarele pot funcţiona în regimuri noi. De exemplu, prin intercalarea unui releu de programare tip R. P. fabricaţie «Automatica», dozatorul cu bandă poate funcţiona într-un regim ciclic intermitent. De asemenea, prin antrenarea benzii transportoare cu motor de curent continuu se poate lărgi domeniul caracteristicilor de debit, şi dozatorul poate funcţiona în ciclu variabil predeterminat sau comandat tehnologic.

Dozatorul automat cu bandă

Vederea de ansamblu a dozatorului automat cu bandă este reprezentată în figurile 3 şi 4. Schema principiului de construcţie şi funcţionare a dozatorului este redată în figura 5.

Principiul de funcţionare arătat în figura 5 se bazează pe o bandă transportoare întinsă între două tambure, care este montată pe un sistem de cîntărire. Materialul se scurge pe o bandă printr-o secţiune variabilă, comandată de starea de abatere de la echilibru a sistemului de cîntărire. Astfel se menţine pe banda de lungime constantă, care se mişcă cu viteza V, o masă constantă M.

Debitul de material Q transportat de bandă este exprimat de formula:

$$Q = \frac{M}{l} V = f(V)$$

în care:

Q este debitul, kg/s;
M — masa, kg;
l — lungimea benzii încărcate cu material, m;
V — viteza de deplasare a benzii, m/s.

Variaţia debitului se poate realiza prin variaţia vitezei benzii dozatorului.

Caracteristicile tehnice ale dozatorului sînt următoarele:

— debitul orar de dozare 4—40 t/h.;
— granulaţia materialului 0—50 mm;
— puterea electrică instalată 1,2 kV, 220/380 V, 50 Hz;
— eroarea de dozare 1%;
— greutatea proprie a dozatorului circa 800 kg;
— dimensiuni de gabarit 1 700 × 1 500 × 1 200 mm;
— viteza benzii transportoare 2—5 m/min.

Construcţia dozatorului. Pe un batiu din profile laminate sînt montaţi suporţii sistemului de pîrghii, reprezentaţi în figura 6 ca reazime fixe articulate, notaţi cu A, respectiv C. În schema sistemului de pîrghii, prin vectorii P s-au prezentat punctele de încărcare a sarcinii instantanee de cîntărit. Echilibrarea sarcinii cîntărite este realizată de cursorul de echilibrare G şi greutatea de înclinare G_i, la rapoarte de demultiplicare a sarcinii corespunzătoare.

Platforma de încărcare a dozatorului (fig. 3 şi 5) este constituită dintr-un cheson deschis, prevăzut cu patru picioare, cu ajutorul cărora este suspendată prin intermediul unor paftale pendulare de sistemul de pîrghii (fig. 6) în punctele P.

Pe acest cadru sînt amplasate două tambure pe care este montată banda transportoare. Lagărele tamburului din spate pot fi deplasate cu ajutorul unor şuruburi, pentru întinderea corespunzătoare a benzii transportoare.

Orizontalitatea laturii superioare a benzii transportoare este asigurată şi de cele două grupe de role de ghidaj. Pe partea interioară a laturii inferioare a benzii se află montat un răzuitor, care înlătură eventualele depuneri de material care ar schimba diametrul tamburelor. Tamburul antrenor al benzii este acţionat cu ajutorul unei lanţ cu role.

Sistemul de antrenare a benzii, schematizat în figura 6, se compune dintr-un electromotor, un variator mecanic şi un reductor de turaţie, care transmite mişcarea tamburului, respectiv benzii transportoare, şi, concomitent, grupului de măsură.

Întregul sistem de antrenare este amplasat pe un suport montat pe cadrul platformei dozatorului, fiind acoperit cu o cutie de protecţie. Acţionarea variatorului de turaţie se face cu ajutorul unui micromotor electric comandat de la tabloul de comandă.

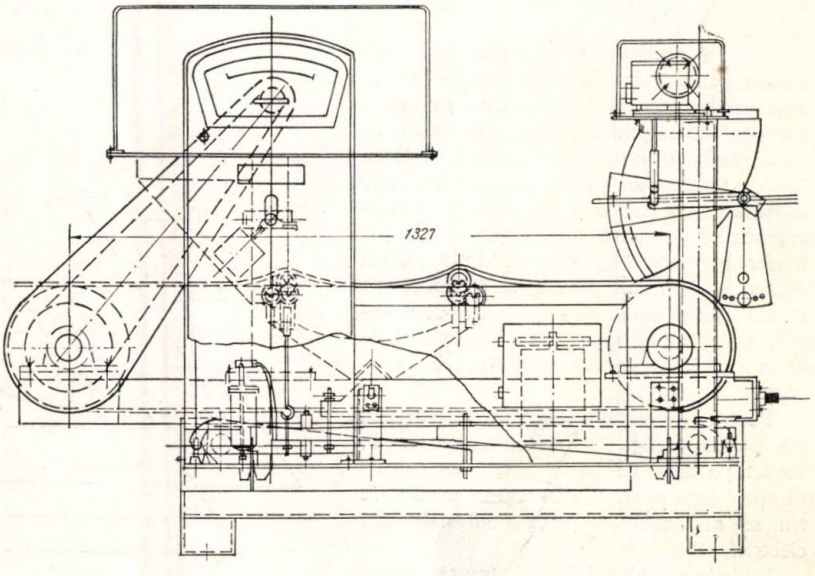


Fig. 3. Schema funcţionării dozatorului automat cu bandă.

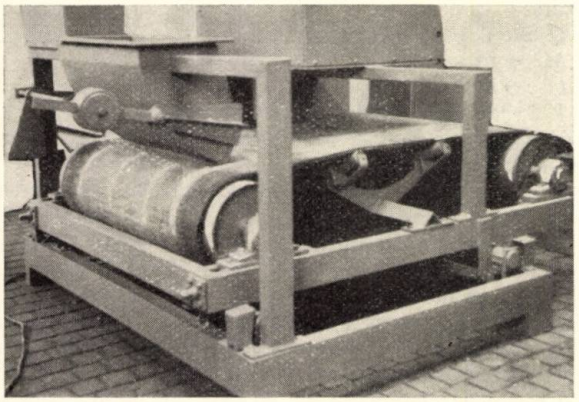


Fig. 4. Vedere generală a dozatorului automat cu bandă.

Sistemul de alimentare reprezentat în figura 9 este format dintr-o pîlnie de profil special, montată pe batiul utilajului. Profilul pîlniei asigură reducerea la minimum a perturbaţiilor materialului din siloz asupra sistemului de cîntărire.

Gura pîlniei este obturată parţial de un şibăr-sector echilibrat cu o contragreutate şi care este acţionat de un micromotor electric prin reductor cu piuliţă şi şurub fără fine.

Grupul de măsură, control şi autoreglaj al dozatorului este, de asemenea, închis într-o cutie cu uşă laterală şi vizor, montată pe batiul utilajului (fig. 4). Tot în această cutie se află şi grupul de conectoare corespondente, pentru racordarea dozatorului cu tabloul electric.

Grupul de măsură este format dintr-un contor cu tambure cu cifre antrenat cu un ax flexibil de la reductorul de acţionare a benzii transportoare prin intermediul unui grup adecvat de roţi dinţate. Tot prin acelaşi ax flexibil este antrenată o roată cu came, care acţionează un microîntrerupător K, care transmite impulsuri electrice contorului « tip telefonic» ce se află montat pe tabloul electric. Astfel, cele două contoare funcţionează concomitent.

Sistemul de control şi autoreglaj cuprinde pîrghia de înclinare, cu acul indicator, care oscilează (fig. 5) în faţa unui cadran împărţit în două zone.

În jurul reperului O este domeniul oscilaţiilor admise, iar la extremităţi — domeniul neadmis în funcţionare. Cînd pe bandă este cantitatea optimă de material, acul indicator rămîne în echilibru pe reperul O. Dacă lipseşte material de pe bandă, acul indicator deviază spre minus (—), închide microcontactul L_2 şi pune în funcţionare grupul motor reductor M_3, care deschide şibărul pînă acul indicator revine la O. Dacă pe bandă este o cantitate prea mare de material, acul deviază spre plus (+), se închide contactul L_1 şi se comandă închiderea şibărului.

Pentru indicarea debitului instantaneu s-a prevăzut (fig. 7) un tohogenerator D, cuplat pe axul de ieşire a variatorului de turaţie, iar aparatul indicator gradat în t/h se află montat pe panoul tabloului electric.

Schimbarea vitezei benzii transportoare, respectiv a debitului de material, se face prin comandarea manuală de la tabloul electric sau automat prin comenzi tehnologice.

Funcţionarea dozatorului. Banda transportoare are o viteză stabilită de poziţia de transmisie a variatorului şi controlabilă printr-o anumită poziţie a acului indicator al debitmetrului, sarcina pe bandă fiind menţinută constantă în limitele funcţionării sistemului de autoreglare a alimentării. Debitul gravimetric de material trecut peste bandă este practic constant.

Dacă acul indicator al sistemului de cîntărire, din motive de dereglare neprevăzute, deviază în domeniul erorilor neadmise spre plus sau minus, se opreşte dozatorul şi se stinge becul de semnalizare de pe tablou, eventual poate intra în funcţiune o instalaţie de alarmă.

Contoarele respective însumează sarcinile trecute peste bandă, fiind antrenate sincron cu banda. Abaterile de indicare a contoarelor sînt cele corespunzătoare abaterilor de sarcina instantanee pe bandă, respectiv cele corespunzătoare erorilor tolerate admise.

Contorul de la utilaj dispune de şapte discuri zecimale, permiţînd indicarea a 99 999,99 t. Divizarea suplimentară a ultimului tambur permite citirea cu precizie de 1 kg a cantităţi de materiale trecute peste banda aparatului.

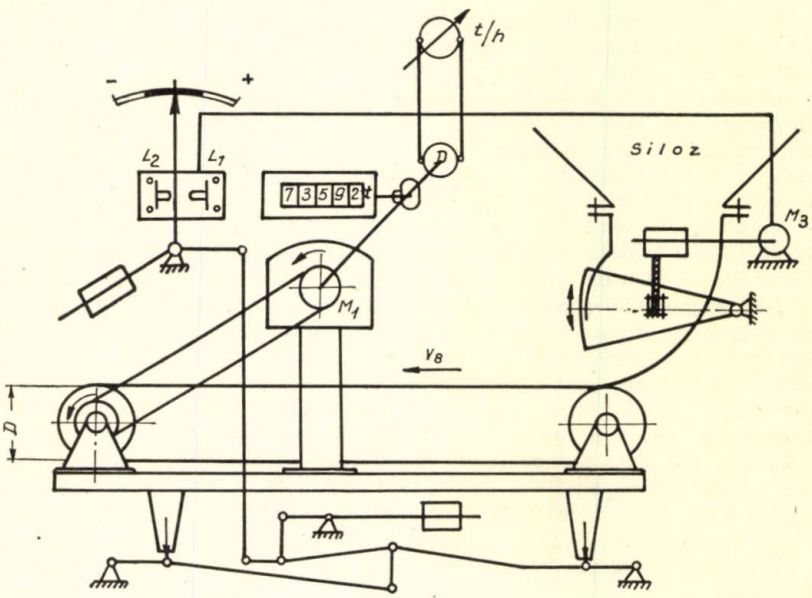


Fig. 5. Schema de principiu a dozatorului.

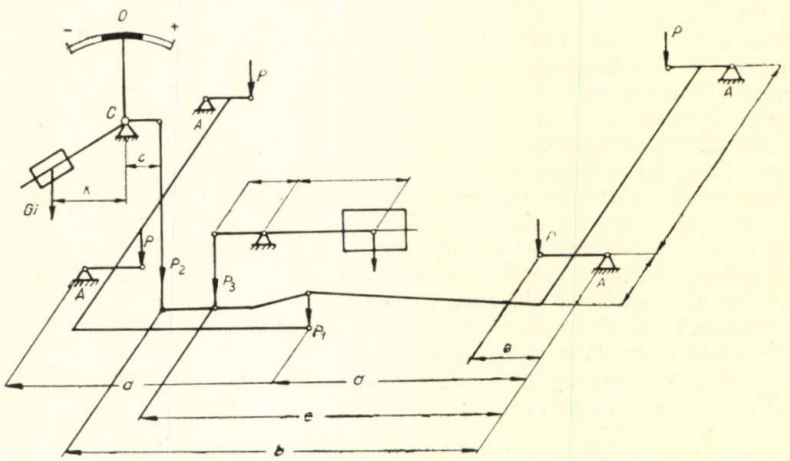


Fig. 6. Schema sistemului de cîntărire.

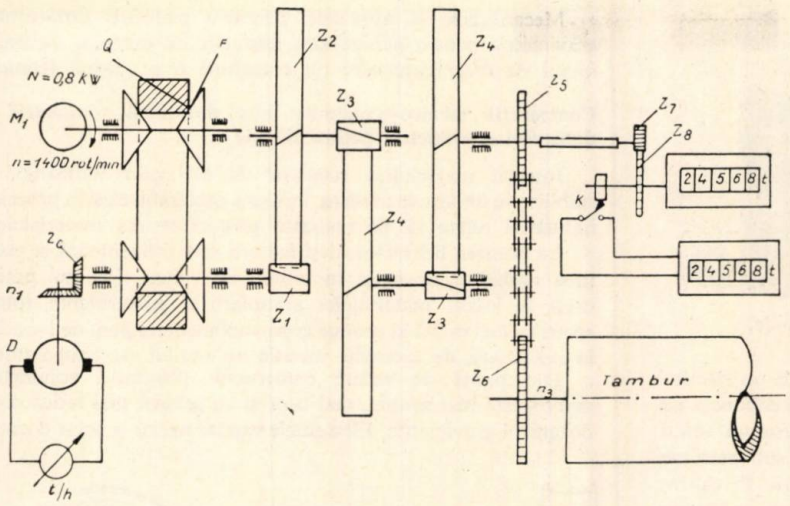


Fig. 7. Schema sistemului de antrenare a benzii a sistemului de integrare şi indicare a debitului.

Dozatorul volumetric pentru lichide

În figura 10 este reprezentată vederea de ansamblu a dozatorului volumetric proiectat de autor şi executat în fază de prototip la uzina « Balanţa » — Sibiu.

Principiul de funcţionare al dozatorului se bazează pe măsurarea debitului lichidului cu elice etalonată şi oprirea curgerii lichidului cu ventil electromagnetic, la atingerea dozei predeterminate.

Dozatorul se compune din corpul unui apometru *1* şi elicea acestuia, un ventil electromagnetic *2*, mecanismul indicator *3* şi tabloul electric *4*. Mecanismul indicator dispune de un cadran circular divizat în litri în faţa căruia se mişcă indicatorul. Mişcarea indicatorului se face de la doza stabilită spre zero, fiind pus în mişcare de elicea apometrului prin intermediul angrenajelor de roţi dinţate. Fixarea dozei dorite se face manual prin rotirea coroanei pe care este fixat un opritor. Indicatorul urmăreşte opritorul sub acţiunea unui arc spiral atunci cînd dozatorul este în repaus.

Tabloul electric este legat de mecanismul indicator printr-un cordon electric cu patru fire. În tablou sînt montate aparatele electrice de alimentare şi comandă a dozatorului de la distanţă.

Funcţionarea dozatorului volumetric se poate urmări în schema dozatorului arătată în figura 11.

Dozatorul se intercalează în conducta pe care curge lichidul de dozat. Tabloul electric se amplasează la îndemîna operatorului.

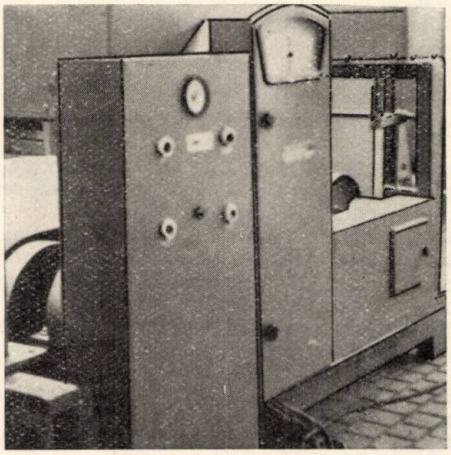


Fig. 8. Vedere generală a dozatorului automat cu bandă.

Închiderea butonului cu reţinere *1* pune tabloul electric sub tensiune. Apăsarea butonului *2* declanşează contactorul *3*, alimentînd ventilul electromagnetic şi cuplajul electromagnetic al mecanismului indicator. Conducta se deschide, şi lichidul antrenează elicea apometrului, respectiv indicatorul, care parcurge cadranul de la doza prestabilită spre zero. În timpul funcţionării lampa de semnalizare *5* este aprinsă. La atingerea poziţiei de zero acul indicator deschide microîntrerupătorul *4*, încetează alimentarea electrică a ventilului electromagnetic *v* şi se închide conducta pentru lichid.

Concomitent, cuplajul electromagnetic *C* eliberează indicatorul *1*, şi acesta este readus în poziţie iniţială de un arc spiral.

Aparatul este pregătit pentru ciclul următor de dozare.

Butonul de comandă *2* poate fi acţionat de o mişcare tehnologică a unui utilaj de cooperare, de exemplu începerea malaxării unei betoniere. În acest caz singura operaţie manuală rămîne aceea de schimbare a dozei.

Caracteristicile tehnice ale dozatoarelor volumetrice realizate sînt următoarele:

diametrul branşamentului	30; 50 mm;
presiunea în conductă	1—6 kg/cm²;

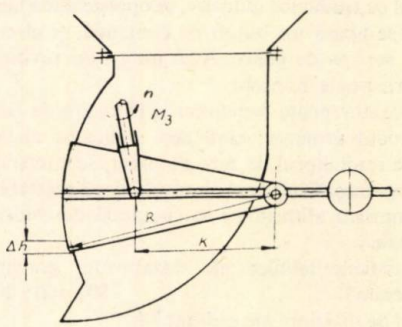


Fig. 9. Sistemul de alimentare.

doza maximă	100; 100 l;
doza minimă	10; 25 l;
durata ciclului de dozare la doza maximă şi presiunea medie	100; 40 s;
erori tolerate la dozare:	
între doza minimă şi 50 l	± 1; ±1,5%;
între 50 l şi doza maximă	± 2%; ± 3% ;
temperatura lichidului	+ 5... + 40°C;
	+ 5... + 90°C;
masa aparatului	25; 40 kg;
racordul la reţea	220 V, 50 Hz.

Primul dozator cu diametrul branşamentului de 30 mm a fost montat pentru probe de durată la întreprinderea de produse zaharoase « Victoria » — Sibiu, unde realizează dozarea apei la prepararea aluatului pentru foi de tort.

Dozatorul cu diametrul de 30 mm este în faza probelor de omologare la o staţie de preparat beton.

Dozatorul gravimetric pentru lichide

În figura 12 este reprezentată vederea de ansamblu a dozatorului gravimetric pentru lichide. Principiul de funcţionare constă în cîntărirea lichidului pe o basculă semiautomată cu rezervor, prevăzută cu un traductor de poziţie la cadran.

Construcţia dozatorului cuprinde o basculă semiautomată cu cap de cîntărire *1*, pe care este montat rezervorul pentru lichid *2*,

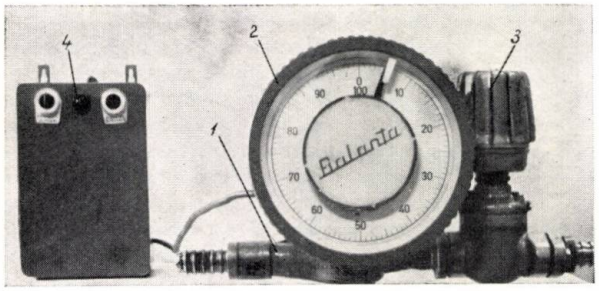


Fig. 10. Dozator volumetric pentru lichide.

prevăzut cu o supapă de descărcare, acționată de un electromagnet *3*. În aceeași figură mai sînt schematizate conducta de alimentare *4* și mecanismul de alimentare *5*, care este un ventil electromagnetic pentru alimentarea dintr-o rețea sub presiune sau o pompă adecvată, acționată de un motor electric. Pe cadranul capului de cîntărire se află montat un braț pe care se găsește un traductor inductiv. Poziția brațului pe cadran determină doza stabilită. Așezarea brațului se face manual printr-un maneton. La poziția 0, de asemenea, este montat un traductor inductiv.

Dozatorul funcționează astfel: se așază brațul cu traductor inductiv la doza dorită. Prin apăsarea pe un buton de comandă se pune în funcțiune mecanismul de alimentare *5*. Sub acțiunea masei lichidului, care curge în rezervorul *2*, acul indicator al basculei se deplasează pe cadran. La atingerea dozei prestabilite, adică atunci cînd acul indicator al basculei se suprapune peste brațul cu traductor inductiv, se oprește alimentarea. Pentru descărcare se apasă un buton de comandă, și electromagnetul *3* deschide supapa de golire. Acul indicator revine la zero, și ciclul dozării poate reîncepe.

Acest dozator poate funcționa și în regim de basculă automată în modul următor: cînd acul indicator ajunge la zero, suprapus pe traductorul de zero automat, se comandă mecanismul de alimentare. Cînd acul ajunge la doza prestabilită, concomitent cu oprirea alimentării se comandă deschiderea supapei de descărcare.

Caracteristicile tehnice ale dozatorului gravimetric sînt:

doza maximă	50; 100; 200; 500 kg;
numărul de diviziuni ale cadranului	1 000;
diametrul conductei de alimentare	20; 30; 40; 50 mm;
eroarea tolerată la dozare	± 2 div. = 0,2%;
masa proprie	circa 80—150 kg.

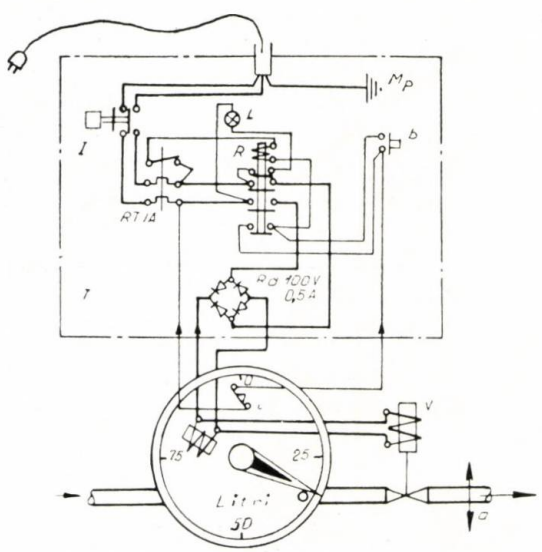


Fig. 11. Schema dozatorului:

T — tablou electric; *C* — cuplaj electromagnetic; *V* — ventil electromagnetic; *R* — contactor; *RT* — releu termic; *Rd* — redresor; *L* — lampă de semnalizare; *Mp* — bornă de pămîntare; *b* — buton de pornire; *i* — microîntrerupător de oprire; *I* — întrerupător principal; *Pn* — 6 kgf/cm²; 0 — 10 m³/h; *d* — 30 mm.

Mecanismele și aparatele necesare realizării dozatorului gravimetric pentru lichide sînt asimilate cu excepția mecanismului de descărcare care nu constituie o problemă tehnică.

Comparații tehnico-economice între dozatorul volumetric și dozatorul gravimetric pentru lichide

Întrucît majoritatea rețetelor de laborator industrial se stabilesc în unități de masă (g, kg), este preferabil ca și în procesul industrial rețeta să fie realizată prin cîntărirea materialelor.

La dozarea lichidelor, deși factorii care influențează convertirea unităților de masă în unități de volum sînt mai puțini decît în cazul materialelor granulare și pulverulente, totuși acești factori există și produc erori suplimentare greu de corectat în exploatare, de exemplu variația volumului cu temperatura.

Din punct de vedere constructiv dozatorul volumetric descris este mai simplu, mai ușor și cu gabarit mai redus decît dozatorul gravimetric. Elementele expuse uzurii la acest dozator

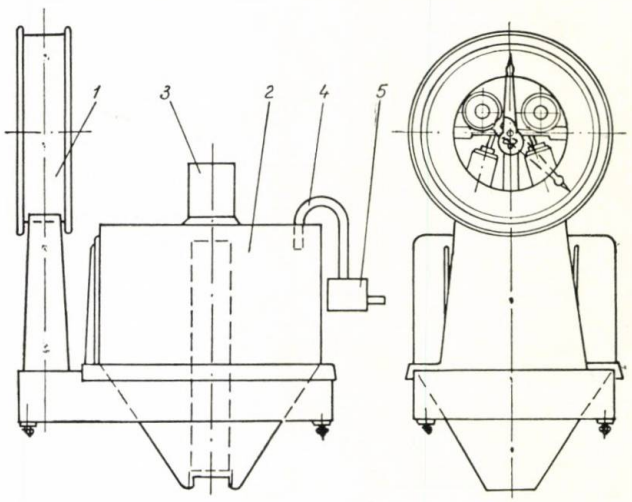


Fig. 12. Dozator gravimetric pentru lichide.

sînt transmisibile cu roți dințate care pot atinge turații de 5 000 rot/min, producînd uzuri însemnate la elementele danturilor.

Dozatorul gravimetric are un volum mai mare, de circa opt ori volumul dozatorului volumetric echivalent. Masa aparatului este de circa două ori masa dozatorului volumetric. Constructiv, numai aparent este mai complicat, dar nu are piese în mișcare, ceea ce îi mărește durata de funcționare la circa de trei ori timpul de funcționare al dozatorului volumetric.

Dacă în lichidul respectiv de dozat există gaze nedizolvate, acestea produc erori suplimentare la dozatorul volumetric, deoarece și gazele antrenează elicea apometrului. Dozatorul gravimetric nu este influențat de existența gazelor.

Eroarea dozatorului volumetric nu poate fi coborîtă sub 1%, în timp ce eroarea dozatorului gravimetric poate ajunge fără dificultăți constructive la $1^0/_{00}$.

Concluzii

Tipurile de dozatoare descrise fac parte dintre primele utilaje fabricate în țară, pentru conducerea unor procese tehnologice simple.

Dozatorul cu bandă asigură un debit constant de material într-un proces tehnologic și evidențiază permanent debitul instantaneu și cantitatea de material dozat.

Dozatorul debitmetric descris se pretează la instalații unde lichidele nu conțin gaze în amestec, unde nu se cer erori strînse la măsurători și îndeosebi în instalații unde locul de funcționare a aparatului se schimbă mai des.

Dozatoarele gravimetrice se pretează la instalații cu determinări cantitative de precizie ridicată și pentru locuri de montare fixe.

Utilizarea dozatoarelor în industrie simplifică instalațiile, asigură calitatea produselor și contribuie la ridicarea tehnicității proceselor industriale, concomitent cu reducerea consumurilor specifice și reducerea prețului de cost.

Uzina «Balanța» — Sibiu

F. Medrea

EPURĂRI DE APE FENOLICE
PROCEDEE GENERALE DE DEFENOLARE

Apele reziduale fenolice se obţin la prelucrarea termică a diferitelor tipuri de combustibili — huilă, cărbune brun, turbă, lemn — la întreprinderile unde se fabrică fenolul sintetic şi materialele plastice, precum şi în industria petrolului.

Aceste ape se caracterizează printr-o compoziţie complexă şi variabilă, conţinînd următoarele substanţe:

— fenoli monovalenţi: fenol propriu-zis, creozoli, xilenoli;

— fenoli polivalenţi: pirocatehină, hidrochinonă, rezorcină, pirogalol, fluoroglucină;

— impurităţi însoţitoare: acizi organici, acetonă, mercaptani, tioeteri, amoniac liber etc.

Efectul nociv al acestor ape se manifestă asupra faunei şi florei bazinului natural de recepţie, în care se deversează, în special prin consumul oxigenului în apă. Astfel, emisarul ia un aspect tulbure şi colorat.

În general, epurarea integrală a apelor reziduale fenolice cuprinde două procese:

— Recuperarea produselor valoroase pentru industrie (din ape fenolice concentrate).

— Eliminarea reziduurilor fenolice (din apele fenolice diluate).

Recuperarea produselor valoroase constituie prima treaptă de purificare a apelor fenolice. Ea se realizează prin metode fizice:

— extracţie cu dizolvanţi;

— adsorbţie;

— distilare.

Extracţia se poate face, utilizînd dizolvanţii: benzen, clorbenzen, nitrobenzen, eter, tricrezilfosfat, esterul acidului acetic (fenosolvan).

A doua treaptă de purificare cuprinde eliminarea din apele fenolice a urmelor de fenoli. Metodele sînt următoarele:

— metode de adsorbţie, pe cenuşi active;

— metode de evaporare.

Instalaţii de defenolare proiectate în România

Instalaţie pentru conţinut de fenol redus

Apele reziduale de la Uzina de impregnat traverse — Tileagd sînt impurificate cu produse petroliere şi fenol, neputînd fi deversate în rîul Crişul Repede fără epurare prealabilă.

Aceste ape conţin 20 mg fenol/l şi 3 000 mg produse petroliere/l.

Procedeul de epurare aplicat va consta din următoarele faze:

— acumularea apelor reziduale pentru o perioadă de 12 ore;

— separarea mecanică a produselor petroliere;

— epurarea fizico-chimică prin tratare cu sulfat de aluminiu şi lapte de var, urmată de decantarea flocoanelor şi filtrarea mecanică prin filtre cu cocs;

— adsorbţia prin trecere peste filtre cu Fraisil (cărbune activ, reziduu de la coşurile de fum ale locomotivelor) pentru defenolare.

La această uzină s-a constatat că Fraisilul este superior cărbunelui de lemn în ceea ce priveşte eficacitatea şi durata de funcţionare.

Descrierea sumară a procesului tehnologic. Faza de adsorbţie a fost dimensionată pentru a reţine întreaga cantitate orară de fenoli de 0,200 kg.

Instalaţia de epurare constă din:

— bazinul de acumulare;

— instalaţia de epurare fizico-chimică a apelor reziduale;

— bazinul final şi platforma pentru uscarea nămolului.

Apele reziduale cu un debit maxim de 25 m^3/h şi apele meteorice impurificate de pe platformă sînt colectate în bazinul de acumulare. Bazinul a fost prevăzut cu ţeavă pentru colectarea produselor petroliere şi pompă pentru ape reziduale.

Prin intermediul unei pompe se asigură un debit constant în instalaţia de epurare de circa 10 m^3/h. Apele reziduale parţial dezuleiate sînt conduse la separatorul de produse petroliere. Apele reziduale parcurg apoi camera de amestec cu şicane, unde se amestecă cu reactivi: lapte de var (concentraţie 5% CaO) şi soluţie de sulfat de aluminiu (5%).

Pentru definitivarea floculării s-a prevăzut un bazin de floculare echipat cu un agitator cu palete. Flocoanele formate sînt decantate în decantorul orizontal calculat pentru un timp de o oră. Nămolul format este preluat de o pompă şi dus cu un conteiner mobil la platforma de uscare a nămolului.

Pentru a se asigura un grad cît mai înalt de reţinere a suspensiilor şi a proteja cărbunele activ, s-au prevăzut filtre cu cocs.

Adsorbţia fenolilor se face prin trecerea apelor reziduale prin filtrele Fraisil. Din filtre apa epurată curge în bazinul final.

Instalaţii pentru ape cu conţinut mijlociu de fenol. Din procesul de fabricare a fenolului din acid benzensulfonic rezultă ape reziduale, care conţin 5—7 g/l fenol. Este evident că, la asemenea concentraţii, epurarea acestor ape printr-o metodă recuperativă devine interesantă economic. Deoarece apele se amestecau cu alte ape reziduale care conţineau fenol în proporţii de circa 0,1 g/l, amestecul rezultat avea o concentraţie în fenol de ordinul a 0,5 g/l, concentraţie la care recuperarea fenolului este neeconomică. În consecinţă, s-a procedat la separarea apelor mai concentrate.

Ţinînd seamă de faptul că, în anumite faze ale procesului de fabricare a fenolului, se pot folosi (recircula) ape cu un conţinut de 6—8% fenol, s-a aplicat procedeul de concentrare prin fracţionare, într-o singură coloană de fracţionare, adecvat construită. Calculele teoretice şi operarea unui micropilot la I.P.G.G. au arătat că se poate obţine din apele care conţin 5—7 g fenol/l un distilat, avînd concentraţii de 6—8% fenol, şi că apa defenolată de la baza coloanei va avea un conţinut de 30—50 mg fenol/l indicînd o recuperare de peste 99% fenol.

Instalaţia construită la Combinatul chimic-Făgăraş a confirmat întrutotul aceste date.

Instalaţia pentru ape cu conţinut mare de fenol. La alegerea procesului tehnologic de epurare a apelor cu conţinut de fenol de 6—8%, s-a ţinut seamă de faptul că, simultan cu recuperarea fenolului ca fenol marfă, trebuie să se realizeze şi o defenolare la un conţinut de fenol acceptabil în instalaţia de epurare biologică.

Descrierea sumară a procesului tehnologic. Apele fenolice sînt introduse în două coloane (cu pulsaţie), care lucrează în serie, în contracurent cu fluxurile respective de benzen.

Dintr-o coloană se obţine benzen cu circa 10% fenol, din cea de-a doua, benzen cu circa 1% fenol. Primul flux de dizolvant este distilat, obţinînd fenol brut, iar al doilea flux este tratat în contracurent cu soluţie de NaOH, obţinînd fenolat de sodiu.

Acesta este descompus cu acid H_2SO_4 sau H_2SO_3, iar fenolul brut — împreună cu fenolul brut obţinut prin distilarea dizolvantului — se distilă într-o coloană de vid, din care, după apa fenolică şi fracţiunea de fenol umed, se colectează fenolul marfă. Cantităţile mici de apă fenolică (circa 7% fenol) şi de fenol umed sînt reintroduse în ciclul de extracţie, iar reziduul din blazul de distilare se arde la crematoriu.

Th. Mironeanu, H. W. Unterman, J. Eisenfeld şi C. Chiriac

PROCEDEU ÎMBUNĂTĂŢIT PENTRU OBŢINEREA BENZILPENICILINEI SODICE

Toxicitatea benzilpenicilinei — extrem de scăzută în comparaţie cu aceea a altor antibiotice — este influenţată, alături de alţi factori, de natura cationilor cu care formează săruri. Încă din anul 1944 s-a stabilit că toxicitatea penicilinei creşte progresiv la sărurile cu următorii cationi: sodiu, amoniu, stronţiu, calciu, magneziu, potasiu [1]. Astfel, în timp ce benzilpenicilina sodică are o valoare DL_{50} (administrare intravenoasă la şoarece) peste 2 000 mg/kg corp, la benzilpenicilina potasică DL_{50} este 200—400 mg/kg corp [2]. Aceste considerente au determinat ca sarea de sodiu a benzilpenicilinei să fie utilizată pe scară largă în terapeutică fie ca atare, fie în amestecuri de antibiotice de tipul propamicinei.

Pentru obţinerea benzilpenicilinei sodice se folosesc diverse procedee. Astfel, după unele brevete [3], benzilpenicilina se precipită din extracte organice (acetat de butil sau amil, metilizobutilcetonă) cu o bază organică (trietilamina, *n*-etilpiperidina, ciclohexilamina etc.). Sarea bazică brută se dizolvă după uscare într-un dizolvant organic şi se tratează cu o sare a metalului respectiv. Alte procedee folosesc extracţia penicilinei din sarea brută în dizolvant organic, în mediu acid, şi precipitarea sării de sodiu (după anhidrizarea prealabilă a extractului) prin adăugarea unor săruri de sodiu organice (fenilacetat, butilat, dietilmalonat etc.) sau minerale (iodură, sulfocianură etc.). Produsul obţinut se recristalizează din acetonă-apă.

Samsonov şi Bosak [4] descriu un procedeu de transformare a penicilinei potasice în sare de sodiu cu ajutorul schimbătorilor de ioni. În cadrul Fabricii de antibiotice-Iaşi, benzilpenicilina sodică se obţine din penicilină potasică pură, prin reextracţia în mediu acid în acetat de butil şi precipitare cu o soluţie metanolică de acetat de sodiu.

În lucrarea de faţă se propune îmbunătăţirea tehnologiei de preparare a penicilinei G sodice, stabilind ca direcţii de cercetare: obţinerea unui randament superior celui actual, evitarea utilizării penicilinei G potasice (care se livrează ca atare, constituind un produs finit), simplificarea numărului de operaţii şi posibilitatea de aplicare a procedeului îmbunătăţit în instalaţia existentă în sectorul de producţie.

Partea experimentală

Dintre diversele baze organice experimentate pentru precipitarea benzilpenicilinei din extractele organice, cel mai avantajos s-a dovedit a fi utilizarea ciclohexilaminei, datorită preţului de cost şi consumului specific scăzut şi selectivităţii ridicate, care permite precipitarea benzilpenicilinei din primul stadiu al procesului de extracţie. Randamentul de precipitare a sării cu ciclohexilamina este ridicat (peste 90%).

Stabilirea prealabilă a tuturor parametrilor a permis elaborarea unui procedeu care răspunde obiectivelor propuse. În cele ce urmează se descrie modul de lucru adoptat în final, folosit într-una dintre experienţele în fază de pilot.

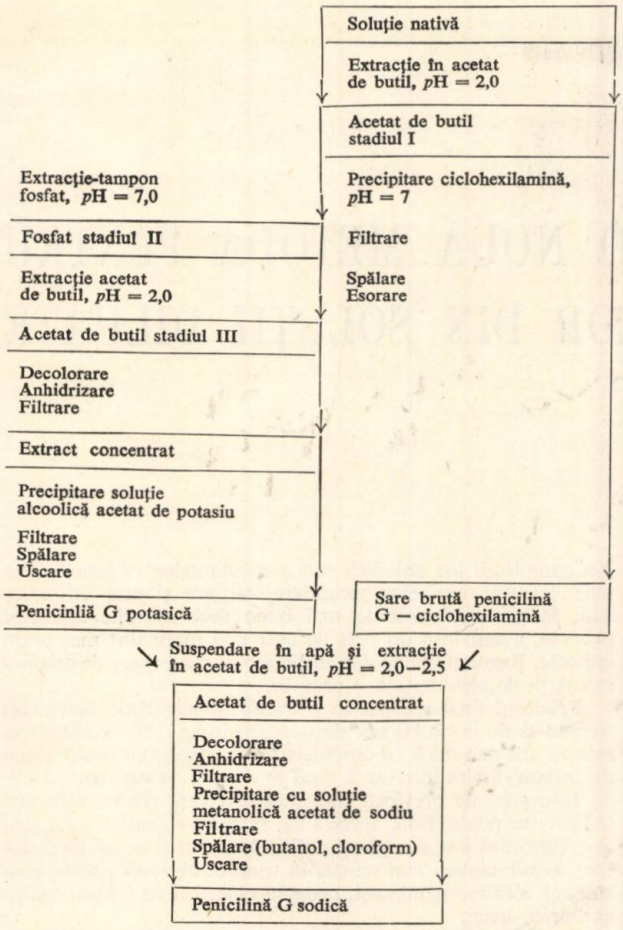
12 l extract organic prelevat de la stadiul I de extracţie dintr-o şarjă de benzilpenicilină din sectorul de producţie (concentraţia determinată prin metoda iodometrică, uzuală, 18 354 U/ml) s-au tratat cu ciclohexilamină tehnică (puritate 92%), pînă la atingerea *p*H-ului 7,0 (adăugarea ciclohexilaminei s-a făcut sub agitare, în şuviţă subţire, în decurs de 15 min). După încă 20 min de agitare, precipitatul format s-a separat prin filtrare (apele-mamă conţineau 210 U/ml), s-a spălat pe filtru cu 400 ml acetat de butil, după care s-a esorat. Sarea bazică brută (286 g, avînd 715 U/mg, ceea ce reprezintă un ran-

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA EXPERIMENTAREA PROCEDEULUI DE PREPARARE A BENZILPENICILINEI SODICE PRIN INTERMEDIUL SĂRII CU CICLOHEXILAMINĂ

Nr. crt.	Acetat de butil st. I			Sare brută umedă				Acetat concentrat decolorat				Produs finit				
	l	U/ml	μ.10⁶	g	U/mg	μ.10⁶	%	l	U/ml	μ.10⁶	din sarea brută, %	g	U/mg	μ.10⁶	rand. precip., %	rand. global, %
1	10,4	10 850	112,84	123	840	103,4	91,7	0,787	117 828	92,75	89,7	45,4	1 605	72,9	78,6	59,8
2	10,0	9 850	98,50	101	874	89,2	90,6	0,750	109 124	81,90	91,2	39,1	1 618	63,3	77,3	59,9
3	15,0	7 912	118,68	117	906	106,3	89,7	1,440	63 980	92,10	86,4	45,3	1 610	72,9	75,2	56,9
4	18,0	13 845	249,21	312	730	228,4	91,7	2,350	87 960	206,9	90,6	100	1 615	161,5	78,1	60,0
5	10,0	12 084	120,84	142	792	112,4	93,1	1,120	91 634	102,7	91,4	49,0	1 610	79,8	76,9	61,3
6	7,0	12 084	84,58	95	821	77,9	92,2	0,793	89 125	68,94	88,5	34,1	1 625	55,4	80,4	61,0
						Media	91,5				89,6				77,5	59,8

Notă. Randamentul mediu de extracţie a penicilinei din soluţia nativă în acetatul de butil este de 92%.



Schema tehnologică de preparare a benzilpenicilinei sodice.

dament de circa 92%) s-a suspendat în 75 ml apă, s-a adăugat, sub agitare, o cantitate de acetat de butil calculată astfel încît conținutul de penicilină să fie de circa 100 000 U/ml, corectîndu-se *p*H-ul la 2,0 cu H_2SO_4 10%. Extractul organic separat a fost decolorat cu cărbune activ 1% și anhidrizat prin filtrare peste un strat de sulfat de sodiu anhidru. Prin extractul rezultat (200 ml avînd 93 400 U/ml, ceea ce reprezintă un randament de scindare a sării brute de 93%), s-a precipitat benzilpenicilina sodică după procedeul uzual, cu ajutorul unei soluții metanolice de acetat de sodiu. După filtrarea, spălarea (cu butanol și cloroform) și uscarea produsului, s-au obținut 90,6 g benzilpenicilină sodică avînd 1 605 U/mg. Randamentul global (față de conținutul de penicilină din soluția nativă inițială) a fost de 59,5%.

Produsul obținut corespunde prevederilor Farmacopeei Române, ediția a VIII-a. Procedeul descris a fost verificat pe instalația-pilot, pe un număr de șase șarje, confirmîndu-se atît randamentele pe faze tehnologice, cît și calitatea produsului finit obținut (tabela 1).

Discuții

Simplificarea realizată în procesul tehnologic de preparare a benzilpenicilinei sodice rezultă mai evident din schema tehnologică de preparare, în care sînt redate comparativ cele două procedee.

Randamentul este superior celui obținut prin procedeul actual cu circa 15%. Astfel, consumul de ciclohexilamină (circa 200 g/l M.U.I.), materie primă din import, este pe deplin recuperat, realizîndu-se în plus și economii de materii prime, ca fosfat monopotasic, acetat de potasiu, dizolvanți organici etc. Operația de precipitare și filtrare a sării bazice brute a penicilinei decurge ușor la temperatura de 15—18°C. Datorită selectivității ciclohexilaminei, cifra de acizi străini din extractul organic final scade simțitor (1 : 0,012—1 : 0,2).

Concluzii

S-a stabilit un procedeu pentru obținerea benzilpenicilinei sodice, care prezintă următoarele avantaje:

— randament superior cu circa 15% față de procedeul utilizat;

— nu folosește ca materie primă benzilpenicilina potasică pură;

— reduce consumul de materii prime (dizolvanți organici etc.) și numărul de operații necesare (extracții, filtrări, uscare etc.).

Procedeul tehnologic stabilit poate fi aplicat în instalația industrială existentă.

Bibliografie

1. Welch, H., Grove, D., David, R. P. și Hunter, A. C. În: Proc. Soc. Exper. Biol. a Med., 55, 1944, p. 246 (citat de Planelies, H. și Haritonova, A. « Fenomenele secundare ale antibioticoterapiei infecțiilor bacteriene». Ed. medicală, București, 1963, p. 46).
2. Werner, G. E. Antibiotica Codex, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1963, p. 61.
3. Brunner, R. și Machek, G. Die Antibiotica, I, nr. 1., Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1962, p. 339—357.
4. Samsonov, G. V. și Bosak, L. L. În: Mediținskaia promîșlenosti S.S.S.R., 16, nr. 7, iul. 1962, p. 32—34.

Fabrica de antibiotice—Iași.

L. Dobrescu şi Valeria Dobrescu

FLOTAŢIA IONICĂ, O NOUĂ METODĂ PENTRU EXTRAGEREA IONILOR DIN SOLUŢII DILUATE

Observaţiile făcute de L a n g m u i r [1] încă din anul 1937 asupra capacităţii straturilor monomoleculare de substanţe superficial active de la interfaţa lichid-gaz de a extrage cantitativ ionii metalici din soluţii foarte diluate (de ordinul a 5.10^{-8} moli/l) au dus la elaborarea unei noi metode de separare a ionilor din soluţie.

Metoda a fost fundamentată ştiinţific în ultimii ani de F. S e b b a [2], fiind denumită « flotaţia ionică», datorită analogiei de realizare practică cu flotaţia minereurilor.

În principiu, flotaţia ionică constă din introducerea în soluţie a unor cantităţi mici de reactivi superficial activi (colectorii) cu sarcină electrică opusă ionului coligen *, care se extrage, şi din crearea în sistem printr-un mijloc oarecare a unui număr foarte mare de microbule de aer. Colectorii adsorbiţi pe suprafaţa microbulelor formează o spumă care se ridică la suprafaţa soluţiei. O dată cu aceştia sînt adsorbiţi şi ionii coligeni din soluţie, ceea ce are ca efect concentrarea lor în spuma de la suprafaţa lichidului.

În majoritatea cazurilor colectorul adsorbit la suprafaţa microbulelor reacţionează chimic cu ionul coligen, produsul rezultat fiind denumit generic « sublat» (de la cuvîntul latinesc sublo = a ridica, a sălta). Acesta este, de obicei, insolubil, dar există cazuri cînd nu se poate vorbi de o insolubilitate totală.

Factorii care influenţează flotaţia ionică

Reactivii pentru flotaţia ionică. Aceştia trebuie să aibă două caracteristici:

a) să fie superficial activi sau să formeze cu ionul din soluţie un compus superficial activ;

b) să aibă o afinitate preferenţială pentru ionul pe care trebuie să-l extragă.

Deoarece flotaţia ionică necesită un reactiv superficial activ cu structură amfipatică care se ionizează în soluţie, vor fi excluşi reactivii din grupa alcoolilor, fenolilor, cetonelor, aldehidelor, esterilor etc. Cele mai bune proprietăţi colectoare le au substanţele superficial active care posedă unul sau mai mulţi radicali alcanici cu 8—18 atomi de carbon. După grupa ionizabilă, reactivii colectori pentru flotaţia ionică pot fi anionici şi cationici.

Principalii *colectori anionici* sînt compuşii carboxilici, sulfonici, esterii sulfurici, benzensulfonaţii (de tipul $R-C_6H_4SO_3^-$), esterii fosforici (de tipul $R-OPO_3^{2-}$) şi α-sulfocarboxilici ($R-CH-SO_3-COO^-$).

Colectorii cationici mai des folosiţi sînt de tipul aminelor primare, săruri aminice primare, secundare şi terţiare, săruri cuaternare de amoniu. Capacitatea de colectare a colectorilor anionici creşte cu numărul sarcinilor electrice pe care le au ionii lor în soluţie. Aminele simple dau rezultate bune numai în soluţii puternic acide, în care caz se leagă cu ionii coligeni electrovalent sau coordinativ, ca, de exemplu, în cazul Ni, Cu. Sărurile aminice sînt indicate pentru extragerea ionilor metalici din complecşii lor anionici, sau a substanţelor organice anionice. Sărurile aminelor secundare, terţiare şi cele piridinice dau, în general, rezultate mai bune decît sărurile aminelor primare, avînd însă un preţ de cost mai mare sînt mai puţin indicate. Rezultate bune dau unele săruri cuaternare de amoniu în soluţii de alcool etilic şi propilic.

Produsul final rezultat în procesul de adsorbţie (sublatul) trebuie să fie insolubil sau slab solubil în apă. Solubilitatea sa este cu atît mai mică cu cît colectorul conţine mai mulţi atomi de carbon, limita inferioară fiind opt atomi de carbon.

Este greu de prevăzut fără încercări care reactiv este mai indicat; se poate, însă, aprecia că, în general, cationii coligeni care formează ioni complecşi polinucleari pot fi flotaţi cu colectori avînd lanţuri mai scurte, în timp ce cationii simpli, cum sînt cei alcalino-pămîntoşi, necesită colectori cu lanţuri hidrocarburice lungi.

De o deosebită importanţă pentru buna desfăşurare a flotaţiei ionice este evitarea producerii de micelii ale colectorului în soluţie. Producerea acestora reduce aproape la zero puterea sa de colectare. Pentru evitarea acestui fenomen trebuie să se evite toţi factorii care favorizează producerea miceliilor.

Concentraţia soluţiilor. Cu toate încercările întreprinse, pînă în prezent nu se poate da o limită inferioară a concentraţiei soluţiei de la care poate fi aplicată flotaţia ionică. Mulţi cercetători consideră că flotaţia ionică poate fi aplicată chiar pînă la o concentraţie de numai 10^{-8}moli/l. Sub această concentraţie timpul de flotaţie creşte mult, impunînd construcţia unor celule de flotaţie voluminoase. Limita superioară a concentraţiei depinde de mulţi factori, printre care capacitatea ionului coligen de a forma complecşi şi influenţa concentraţiei soluţiei asupra formării miceliilor de colector.

Încercările efectuate asupra flotaţiei ionice a stronţiului şi altor metale au arătat [3, 4] că limita maximă a concentraţiei este de 10^{-2}moli/l. Raportul de îmbogăţire este optim la o concentraţie de $10^{-6}-10^{-4}$moli/l, scăzînd pentru concentraţii mai mari.

Se constată că flotaţia ionică dă rezultatele cele mai bune la soluţii la care metodele clasice mai vechi (extracţia cu dizolvanţi sau schimbători de ioni) nu mai corespund. Trebuie menţionat faptul că diluţia soluţiei nu afectează cantitatea necesară de colector care depinde numai de cantitatea şi de specia de ioni coligeni prezenţi. De aici se poate trage concluzia că flotaţia ionică este indicată şi din punct de vedere economic, îndeosebi în cazul extracţiei ionilor din soluţii foarte diluate, cînd celelalte metode cunoscute devin prohibitive.

pH-ul soluţiei. Acesta este unul dintre factorii de cea mai mare importanţă. Ionii complecşi metalici sau substanţele organice anionice flotează bine în soluţii puternic acide. În schimb, ionii metalici simpli cu număr redus de sarcini electrice care au tendinţa de a forma complecşi hidraţi cu apa (mai stabili decît produsul pe care îl formează cu colectorii anionici) flotează cu atît mai bine cu cît *p*H-ul este mai mare. *p*H-ul alcalin favorizează deshidratarea ionului coligen şi formarea prin policondensarea hidraţilor lor a unor complecşi polinucleari cu punţi de oxigen [5], care pot fi flotaţi cu o cantitate de reactivi mai mică decît cea corespunzătoare raportului

* Coligen de la coligo = a colecta.

stoichiometric teoretic necesar pentru separare. Astfel, în cazul extracției cuprului s-a găsit că pentru un mol de cupru sînt necesari numai 0,01 *M* de colector anionic, ceea ce reprezintă

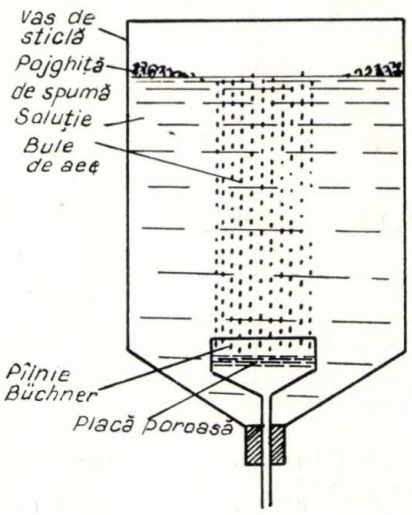


Fig. 1.

evident un mare avantaj economic. Experiențele făcute au arătat că *p*H-ul influențează în mare măsură și stabilitatea spumelor, deci randamentul de extracție.

Vechimea soluției. Ea influențează forma sub care se găsește ionul coligen, înrăutățind, în majoritatea cazurilor rezultatele flotației ionice. De aceea este indicat ca soluțiile care se prelucrează să fie cît mai proaspete. Evident, această măsură nu se referă la soluțiile naturale de coligeni (apele marine, apele de mină etc.).

În legătură cu vechimea soluțiilor trebuie atrasă atenția asupra necesității ca soluțiile de reactivi colectori să fie preparate cît mai proaspăt, evitîndu-se astfel tendința de producere a miceliilor în timpul flotației.

Sărurile neutre din soluții. Acestea afectează flotația ionică prin efectele pe care le au atît asupra reactivilor colectori cît și asupra ionilor coligeni.

Multe dintre sărurile neutre au tendința de a scădea concentrația critică micelară, ceea ce are ca efect înrăutățirea rezultatelor, datorită producerii de micelii la concentrații ale colectorului mai mici decît cele necesare flotației. Unele săruri neutre, cum sînt clorurile sau sulfații, în anumite proporții pot influența favorabil flotația ionică prin formarea unor ioni coligeni complecși care flotează cu cantități mai mici de colectori decît cele calculate stoichiometric pentru ionul metalic respectiv. În proporții mai mari sărurile neutre pot deveni supărătoare, împiedicînd flotația ionilor urmăriți. În aceste cazuri se poate proceda la o modificare a sarcinii ionului coligen (prin modificarea *p*H-ului) sau prin diluarea soluției.

Temperatura de lucru. Ea nu afectează în mare măsură reacțiile de formare a produșilor superficiali, dar influențează caracteristicile spumei. În general, temperatura de lucru trebuie să fie mai mică decît temperatura de topire a sublatului. În caz contrar trebuie luate măsuri care complică realizarea procesului.

Dimensiunile bulelor de aer. Acestea trebuie să fie, în general, cît mai mici, pentru a realiza o suprafață de contact cît mai mare.

Teoretic, volumul total necesar pentru adsorbția unui mol de colector cu diametrul molecular *d* este de ordinul $10^8 . d$ (cm^3).

Pînă în prezent în flotația ionică s-a folosit pentru producerea microbulelor metoda insuflării de aer comprimat printr-o placă poroasă cu dimensiunile porilor cuprinse între 50 și 100 μ. Diametrul bulelor depinde de mărimea porilor plăcii fiind după Seelinger [6] de 8—10 ori mai mare decît acela al porilor.

Microbulele pot fi realizate și prin degajarea aerului din soluție (cu ajutorul vacuumului sau suprapresiunii [7]).

Viteza bulelor. Acest factor influențează randamentele de extracție.

Astfel, dacă bulele se ridică cu viteză prea mare ele vor produce o turbulență la suprafața lichidului, ceea ce are ca efect desorbția sublatului de pe suprafața bulelor de aer și trecerea în soluție, unde se pot dizolva. Astfel, în cazul flotației hexafluorurii de zircon s-a constatat că, mărindu-se debitul de aer de la 1 ml/s la 15 ml/s, recuperarea se reduce la jumătate. Rezultate optime se obțin cînd viteza bulelor este astfel aleasă încît ele se sparg în dreptul suprafeței lichidului.

Stabilitatea spumei. Cu cît spuma este mai stabilă, cu atît se va tinde să se prelungească sub nivelul lichidului, îngăduind sublatului să se desoarbă și să se redizolve. Se consideră optimă stabilitatea la care spuma se sparge spontan, permițînd sublatului să se colecteze la suprafață sub forma unei pojghițe insolubile. De aceea, viteza bulelor de aer trebuie să fie reglată astfel încît să depășească cu puțin viteza de colapsare a bulelor de aer din spumă, formîndu-se astfel la suprafața lichidului o spumă numai de grosimea dorită. Stabilitatea spumei mai poate fi reglată prin modificarea *p*H-ului, a temperaturii, a mărimii bulelor etc.

Caracteristicile celulelor pentru flotația ionică

Aparatura de laborator pentru flotația ionică este relativ simplă, fiind constituită dintr-un tub de sticlă la care se atașează la partea inferioară o pîlnie Büchner cu placă poroasă nr. 4, avînd diametrul maxim de 10 cm, prin care se suflă aer cu presiune. S-a constatat că rezultate bune se obțin dacă celula are diametrul mai mare decît suprafața poroasă, așa cum se arată în figura 1. Înălțimea celulei trebuie să fie, în general, mai mare decît diametrul său.

Pentru instalațiile industriale sînt indicate celule paralelipipedice, avînd fundul format din plăci poroase. Evacuarea pojghiței de concentrat se poate face în mod mecanic prin scurgere. Un sistem ingenios pentru evacuarea concentratului constă în folosirea unui dizolvant nemiscibil cu apa, avînd densitatea mai mică decît 1. Dizolvantul dizolvă sublatul (concentratul), și soluția rezultată se evacuează continuu din celulă, așa cum se poate vedea în figura 2.

Pentru extragerea ionilor din apa mării s-a propus și s-a încercat experimental un dispozitiv constituit dintr-un cadru cu suprafața de mai mulți metri pătrați care se plasează la suprafața mării, într-o regiune în care există un curent slab marin. În amonte, pe curent, la o adîncime de cîțiva metri, se introduce o conductă din care se alimentează reactivii colectori, iar prin altă conductă prevăzută cu duze se trimite aer comprimat. Curentul va antrena bulele de aer și reactivii de flotație, formînd spuma în interiorul cadrului de la suprafața mării, de unde apoi concentratul este colectat periodic. În figura 3 este reprezentat schematic un astfel de cîmp de flotație.

Pentru eliminarea impurităților din apele reziduale printr-un procedeu asemănător cu flotația ionică se folosesc pe scară largă aparate cu vacuum sau cu suprapresiune. Aceste aparate pot fi utilizate și pentru extragerea industrială a ionilor din soluții.

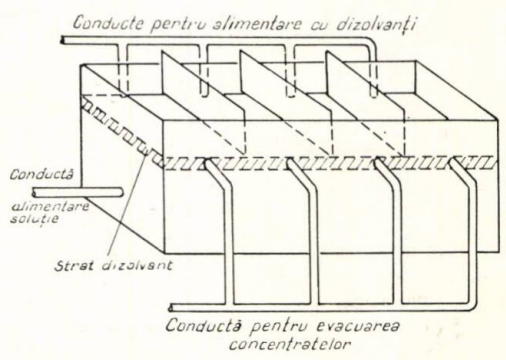


Fig. 2.

Principalele aplicaţii ale flotaţiei ionice

Extragerea şi purificarea industrială a unor metale rare sau comune. Încercările efectuate au arătat că multe metale pot fi extrase din soluţiile lor diluate, dacă se folosesc reactivi potriviţi.

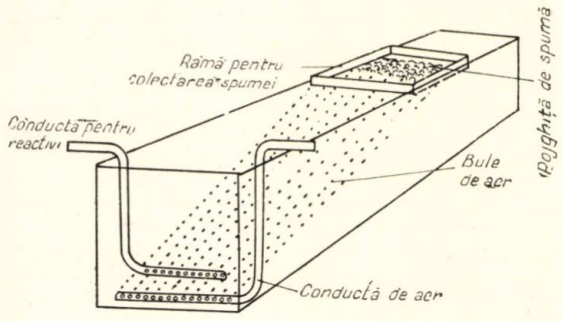


Fig. 3.

O limitare a aplicării metodei o poate constitui costul reactivilor (care variază între 10 şi 100 lei/kg), avîndu-se în vedere că, în unele cazuri, se folosesc cantităţi stoichiometrice, iar masa moleculară a reactivilor este relativ mare (peste 200). Dacă se ţine seamă că prin conducerea judicioasă a procesului raportul stoichiometric poate fi redus (aşa cum s-a arătat) şi că în majoritatea cazurilor reactivul colector poate fi recuperat din concentrate, se poate face afirmaţia că în foarte multe cazuri flotaţia ionică a metalelor din soluţie are o justificare atît tehnologică cît şi economică.

Pînă în prezent studiile executate au arătat că pot fi flotaţi din soluţiile lor ionii de Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Nb, U, Cr, Rh, Tc, Mn, Fe, Pt etc.

O deosebită atenţie s-a acordat flotaţiei ionice a uraniului, care prezintă multe avantaje asupra altor metode clasice de separare, precum şi flotaţiei ionice a unor izotopi radioactivi (de exemplu Sr, Rh, Tc etc.) din apele reziduale ale instalaţiilor nucleare. Studiile făcute au arătat, de asemenea, că flotaţia ionică a Au, Ag şi Cu din soluţiile cianurice prezintă în anumite cazuri avantaje tehnico-economice faţă de alte procedee.

Extragerea unor elemente din apele marine. Ea nu diferă de extragerea ionilor din soluţiile obţinute prin dizolvare. În acest caz problema se pune numai din punctul de vedere al economicităţii procesului.

Încercările făcute au arătat că prin separare cu colectori anionici se obţin concentrate colective, care conţin 0,002% U_3O_4 şi cantităţi variabile de Mg, Ca, Cu, Au, Fe, Ni, Al, Cr, Pb etc.

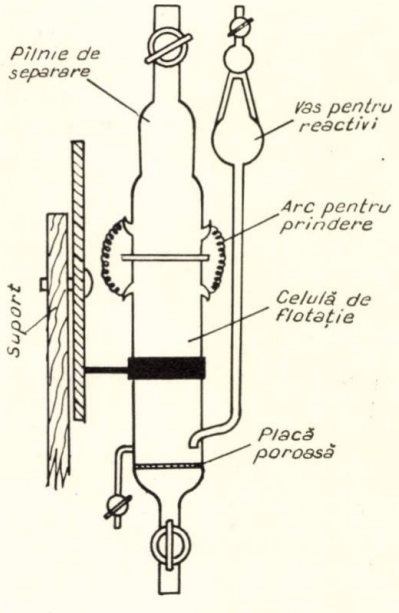


Fig. 4.

Folosindu-se dispozitivul descris anterior, s-a calculat că dacă aerul se introduce printr-o ţeavă cu lungime de 100 m, plasată la o adîncime de 100 m, într-un curent marin care are o viteză de 1 km/h, se acoperă un volum de exploatare în care se găsesc 12 700 t Mg, 0,01—0,1 t Cu, 15 kg U şi 60 g Au. Este de presupus că, dacă numai o mică parte din aceste elemente se recuperează, procedeul poate deveni interesant, dat fiind costul relativ scăzut de exploatare.

Epurarea apelor reziduale. Aceasta este o aplicaţie deosebit de importantă a flotaţiei ionice. Se pot separa atît ionii care impurifică unele ape reziduale (de exemplu cele din industria nucleară) cît şi anumite substanţe (grăsimi, uleiuri, scame etc.) dispersate coloidal, ale căror particule încărcate electric pot fi separate cu ajutorul unor colectori ionici. În prezent, metoda este aplicată pe scară din ce în ce mai largă în industrie.

Aplicaţii analitice. Datorită faptului că flotaţia ionică poate fi folosită pentru separarea unor ioni care se găsesc într-o concentraţie de 10^{-7} moli/l, cu o selectivitate de aproape 100%, metoda poate fi utilizată şi în scopuri analitice. Aparatul pentru analiza prin flotaţie ionică este indicat în figura 4. Evacuarea concentratului în acest caz se face cu ajutorul unui dizolvant nemiscibil cu apa.

Separarea unor compuşi organici din soluţie. Separarea acestora prin flotaţie ionică decurge în principiu ca şi în cazul ionilor anorganici.

Ionii organici fiind în majoritatea cazurilor neasociaţi necesită cantităţi stoichiometrice de colectori. Spumele produse sînt mai persistente, fiind necesare unele măsuri suplimentare de distrugere a lor (aer cald, vapori de amoniac etc.).

Separarea cu spumă a substanţelor organice a fost folosită mai de mult de S c h ü t z [8], însă flotaţia ionică propriu-zisă a fost aplicată mai recent. Au fost făcute încercări de separare a unor coloranţi ionici, ca metil-oranj, roşu de Congo etc., folosindu-se colectori cationici [9]. De asemenea, au fost flotaţi anumiţi alcaloizi.

Aplicaţiile ştiinţifice ale flotaţiei ionice. Dintre acestea, care sînt extrem de interesante, se relevă posibilitatea sintezei unor produşi organici noi prin flotaţia ionică. Astfel, folosindu-se un colector din grupa sărurilor cuaternare de amoniu şi un ion coligen se obţin compuşi din grupa săpunurilor organice, care nu pot fi sintetizaţi pe altă cale, de exemplu: ferocianura de tetradodeciltrimetilamoniu, sulfatul de uranildodeciltrimetilamoniu şi vanadatul de dodeciltrimetilamoniu.

De asemenea, metoda poate fi folosită pentru prepararea unor săpunuri de metale grele în stare absolut pură, care prin metodele clasice nu pot fi obţinute.

O altă aplicaţie a flotaţiei ionice în studii ştiinţifice este de a determina structura ionilor din soluţii apoase. S-a putut astfel stabili că în soluţii apoase de clorură de potasiu apar temporar ioni de tipul KCl_6^{5-}, ceea ce nu a putut fi evidenţiat prin alte metode. Există şi alte exemple, însă cadrul acestui articol nu ne permite enumerarea lor.

Din expunerea sumară a cîtorva dintre aspectele flotaţiei ionice se poate trage concluzia că această nouă metodă de separare şi concentrare a diverselor substanţe din soluţiile lor apoase este extrem de laborioasă, fapt care explică pătrunderea ei tot mai mult în industrie şi laboratoare. Fiind un domeniu cu totul nou, flotaţia ionică prezintă un deosebit interes atît pentru cercetarea fundamentală cît şi pentru cea aplicativă.

Bibiliografie

1. L a n g m u i r, I. şi S c h a e f e r, V. În: J. Am. Chem. Soc., 59, 1937, p. 2 000.
2. S e b b a, F. Ion Flotation Ed. Elesevier, Publishing Co., London, 1962.
3. * * * Ion Flotation wins Metals from solutions. În: Eng. min. Journal, 160, nr. 9, p. 182.
4. S c h e p s, R. şi G a d e n, E. Foam fractionation: metals. În: Chem. Engng. Progr., 55, nr. 5, 1959, p. 42—46.
5. S e l l e n, L. G. În: Quart Revs. London, 13, 1959, p. 146.
6. S e e l i n g e r, P. În: Chem. Engng. Progr., 46, 1950, p. 29.
7. H a n i s c h, B. Die wirtschaftliche Anwendung der Flotation mit sehr kleinen Luftblasen zur Reinigung von Abwasser, Oldenburg-München, 1960.
8. S c h ü t z, F. În: Trans. Faraday Soc., 42, 1946, p. 437.
9. S e b b a, F. În: Nature. 188, nr. 26, 1960, p. 736.

SCURTE COMUNICARI

Gr. Coşoveanu: **Determinarea colorimetrică a ciclohexanonei din aer**

Ciclohexanona, anona, sextona sau hexanona se întrebuinţează în industrie ca dizolvant şi ca materie primă la fabricarea răşinilor. Fiind un bun dizolvant al policlorurii de vinil se utilizează curent pentru determinarea gradului de polimerizare al acesteia şi la dizolvarea unor vopsele întrebuinţate la imprimarea desenelor pe obiecte din material plastic.

Se prezintă ca lichid uleios, cu miros de acetonă sau de mentă, mai puţin volatilă decît acetona, însă mai toxică decît aceasta [1]. Ea provoacă iritaţia ochilor, a nasului şi a laringelui.

Limita maximă admisibilă în aer este de 10 mg/m³.

Printre alte metode de dozare, literatura de specialitate indică determinarea colorimetrică pe baza reacţiei cu sarea de diazoniu a acidului H (1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfonic) [2] şi pe baza reacţiei cu *m*-dinitrobenzen[3,4,5,6].

S-a ales reacţia din urmă, fiind uşor de realizat, necesitînd reactivi obişnuiţi şi, în acelaşi timp, fiind suficient de sensibilă.

Ciclohexanona în prezenţa *m*-dinitrobenzenului şi hidroxidului de sodiu dă o coloraţie violetă, care se intensifică după cîteva minute, fiind uşor colorimetrabilă. Această reacţie nu este decît o variantă a reacţiei Janovski, utilizată la dozarea colorimetrică a benzenului din aer [7].

Reactivii întrebuinţaţi au fost: etanol p.a.; *m*-dinitrobenzen p.a., soluţie 2% în etanol; hidroxid de sodiu p.a., soluţie 10%; soluţie-standard stoc: se cîntăreşte un balon cotat de 50 ml, conţinînd 10 ml etanol şi se adaugă cîteva picături de ciclohexanonă. Se recîntăreşte balonul şi se completează cu etanol pînă la semn. Se calculează cantitatea de ciclohexanonă pe ml de soluţie; soluţie-standard de lucru: într-un balon cotat de 25 ml se introduce o cantitate din soluţia-standard stoc, astfel încît, după completare la semn cu etanol, 1 ml soluţie să corespundă la 0,2 mg (200 γ) ciclohexanonă.

Curba de etalonare

În baloane cotate de 25 ml se aduc 0,5; 1; 1,5 şi 2 ml soluţie-standard de lucru, corespunzînd la 100; 200; 300 şi 400 γ ciclohexanonă, completînd volumul la 10 ml cu etanol. Se adaugă în fiecare balon cîte 1 ml *m*-dinitrobenzen, se agită, apoi se adaugă cîte 1 ml hidroxid de sodiu; se agită din nou şi se lasă exact 10 min. la întuneric. După acest interval se citesc extincţiile la fotometrul Pulfrich în cuvă de 1 cm, cu filtru de 530 μm (S_{53}). Extincţiile fiind proporţionale cu concentraţiile, curba rezultată este satisfăcător liniară (fig. 1). Concomitent, se efectuează şi o probă în alb. Pentru uşurinţă se calculează factorul de pantă, care reprezintă raportul între concentraţiile luate în lucru şi extincţiile corespunzătoare.

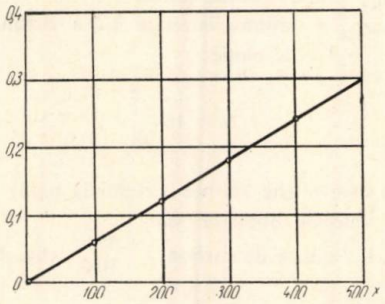


Fig. 1.

Recoltarea probelor.

Se aspiră 3—6 l aer, cu o viteză de 300 ml/min, printr-un vas absorbant, conţinînd 8 ml etanol.

Determinarea

Se aduce lichidul absorbant într-o eprubetă gradată şi se spală vasul de absorbţie cu 2 ml etanol, care se aduc, de asemenea, în eprubetă. Se completează, dacă este cazul, volumul la 10 ml. Se adaugă apoi reactivii şi se procedează întocmai ca la curba de etalonare. Dacă se bănuieşte concentraţie mare de ciclohexanonă în aer, atunci se ia cota-parte din lichidul absorbant şi se va ţine seamă de aceasta la calcule.

Calcule

$$\text{mg ciclohexanonă/m}^3 = \frac{C.B}{D.V_0},$$

în care:

- C este cantitatea de ciclohexanonă din proba cercetată (se obţine înmulţind extincţia cu factorul de pantă), mg;
- B — cantitatea totală de soluţie cercetată, ml;
- D — cantitatea de soluţie cercetată, luată la determinarea colorimetrică, ml;
- V_0 — volumul de aer recoltat redus la condiţiile normale, m³.

Sensibilitatea metodei este de 10^{-4} g (100γ), iar eroarea medie este de ± 4,2%. Pentru orientare, în tabela 1 sînt indicate cîteva rezultate obţinute cu cantităţi cunoscute de ciclohexanonă.

Tabela 1

Cantitatea de ciclohexanonă		Eroarea, %
luată în lucru, mg	găsită, mg	
100	108,5	+8,5
100	91,8	−8,2
200	200	0,0
300	300	0,0
400	417,5	+4,4

Reacţia de culoare nu este specifică ciclohexanonei, ea putînd să fie dată şi de alte cetone (de exemplu acetona).

La recoltare, s-a utilizat etanolul, deoarece ciclohexanona este solubilă în acesta. Pentru acest scop s-ar fi putut utiliza şi apa distilată, însă dozarea nu mai este posibilă, deoarece, la adăugarea *m*-dinitrobenzenului, care este foarte puţin solubil în apă, apare un precipitat cristalin.

Concluzii

Din cele expuse rezultă că metoda prezintă suficientă precizie, sensibilitate şi necesită un număr restrîns de reactivi, uşor de procurat. De asemenea, prezintă avantajul rapidităţii şi nu necesită cantităţi mari de reactivi. Singurul dezavantaj este lipsa de specificitate. Totuşi, se obţin bune rezultate în mediile lipsite de substanţele care ar putea interfera cu ciclohexanona.

1. Lefaux, R. Chimie et toxicologie des matières plastiques — Companie Française d'Editions, Paris, 1964, p. 131.
2. Lazarev, N. V. Substanţe chimice nocive în industrie, partea I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, p. 365—366.
3. Albert, Fr. şi Gref, Cr. Analiza chimică organică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 241—242.
4. Jacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, Interscience Publishers, New York, 1949, p. 693—694.
5. Patty, F. Industrial Hygiene and Toxicology, II, ed. a II-a, Interscience Publishers, New York, 1948, p. 1 765—1 768.
6. Fairhall, L. Industrial Toxicology, ed. a II-a, The Wiliams and Wilkins Company, Baltimore, 1957, p. 203—204.
7. Popa, I. Lucrări practice de toxicologie, I.M.F., Bucureşti, 1959, p. 121—123.

Fabrica de mase plastice — Bucureşti

V. Ştefan şi D. Berşadschi: **Cromatografia gaz-lichid a unor amestecuri de dizolvanţi utilizaţi la extracţia şi rafinarea sulfului**

Amestecurile de dizolvanţi: sulfură de carbon-tricloretilenă-tetracloretan şi tricloretilenă-tetraclorură de carbon se folosesc la extragerea şi rafinarea sulfului [1]. În literatura de specialitate se găsesc indicaţii privind separarea gaz-cromatografică a componentelor individuale ale amestecurilor menţionate, precum şi unele combinaţii între aceştia. Se găsesc, de asemenea, indicaţii privind analiza componentelor celui de-al doilea amestec, alături de alte produse, pe coloane capilare şi pe coloane de apiezon, carbowax, parafină [2].

În lucrarea de faţă s-a efectuat separarea celor două amestecuri pe aceeaşi coloană. Ca suport s-a folosit Cellit-545, care a fost impregnat cu o soluţie eterică de ulei de transformator şi glicerină, în proporţie mică (0,5% faţă de Cellit, uleiul de transformator fiind în proporţie de 25% faţă de acesta). Ca fază mobilă s-a utilizat hidrogen. S-a lucrat la temperatura de 80°C. Detectarea componentelor s-a făcut prin conductibilitate termică. Înregistrarea s-a efectuat cu ajutorul unui milivoltmetru electronic, cu viteza de 600 mm/h. Cromatogramele sînt reprezentate în figurile 1 şi 2 şi indică o bună separare. S-a calculat numărul de talere teoretice pentru componenţii individuali, prin două relaţii

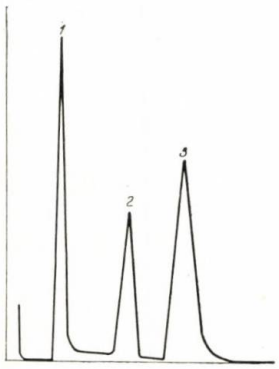


Fig. 1

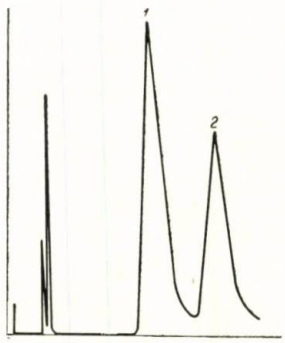


Fig. 2

curent utilizate în literatura de specialitate:

$$N = 81n\,2\,\frac{t_r^2}{b_{1/2}^2}$$

în care:

t_r este timpul de reţinere;

$b_{1/2}$ — lăţimea bazei la $h/2$ a vîrfului de eluţie;

$$N = 16\,\frac{t_r^2}{b^2}$$

în care b este lăţimea vîrfului la bază.

Valorile obţinute sînt:

1. Sulfură de carbon: — 354, — 104 (fig. 1)
2. Tricloretilenă: — 424, — 134
3. Tetracloretan: — 385, — 243
1. Tricloretilenă: — 228, — 112 (fig. 2)
2. Tetraclorură de carbon: — 425, — 198

După cum se observă, valorile lui N calculate cu relaţia a doua sînt mai mici. Calculul cantitativ al cromatogramelor s-a efectuat prin normare internă.

1. * * * În: C. A. **48**, 11742 *g*, 13184 *e*, C. A. **50**, p. 1 276.
2. * * * În: Anal. Chem. **34**, 1962, p. 477, 1 223.

Uzina chimică Dudeşti—ICECHIM

I. Grecu şi S. Barbu: **O nouă metodă de determinare a tioamidei acidului α-etilizonicotinic**

Tioamida acidului α-etilizonicotinic, $C_7H_8N.CSNH_2$, cunoscută la noi sub denumirea de nizotin (amidazin), este un tuberculostatic pentru administrarea per orală, folosit curent în terapeutică, în special în infecţii tuberculoase vechi, recente şi grave, care răspund insuficient la tratamentul cu tuberculostaticele clasice sau prezintă rezistenţă la acestea.

Tablou de comandă din cadrul complexului petrochimic Brazi

Tabela 1

Nr. crt.	Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	%	Eroare faţă de X	Rezultatul calculului statistic
1	0,13630	0,13620	99,19	−0,33	
2	0,21220	0,21210	99,95	+0,43	$\bar{X} = 99{,}52\%$
3	0,15590	0,15515	99,05	−0,47	
4	0,23127	0,23027	99,08	−0,44	$S_x = \pm 0{,}1195$
5	0,19270	0,19236	99,80	+0,28	
6	0,25034	0,25030	99,98	+0,46	$S = \pm 0{,}413$
7	0,25880	0,25872	99,96	+0,44	$t_\alpha = 2{,}20$
8	0,15857	0,15849	99,94	+0,42	$\alpha = 0{,}95$
9	0,18255	0,18235	99,89	+0,37	
10	0,20182	0,20022	99,20	−0,32	$A = 99{,}52 \pm 0{,}26\%$
11	0,15432	0,15371	99,06	−0,46	
12	0,12231	0,12130	99,17	−0,35	

Fiind un medicament relativ nou, acţiunea sa tuberculostatică fiind pusă în evidenţă la om în anul 1959 [1], în literatura de specialitate sînt descrise puţine metode de determinare a tioamidei acidului α-etilizonicotinic. Astfel, se cunosc metode volumetrice în mediu apos [2], sau neapos [3], complexometrice indirecte [4], spectrofotometrice [5,6], polarografice [7].

Metoda care se propune se bazează pe următoarea reacţie:

$$C_7H_8NCSNH_2 + CuSO_4 \rightarrow C_7H_8NCN + CuS$$

Tabela 2

Nr. crt.	Pulbere nizotin cîntărită, g	Nizotin coresp., g	Nizotin găsit, g	%	Media determinărilor
1	0,79532	0,2152	0,2150	99,90	
2	0,34018	0,0924	0,0929	100,05	
3	0,71063	0,1922	0,1916	99,68	$X = 99{,}15\%$
4	0,52018	0,1407	0,1401	99,57	
5	0,38468	0,1041	0,1014	97,40	
6	0,65523	0,1775	0,1765	98,30	

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 100 ml se cîntăresc exact 0,1—0,2 g tioamidă a acidului α-etilizonicotinic (nizotin), se dizolvă în aproximativ 15—25 ml metanol sau etanol şi se tratează cu circa 25 ml soluţie sulfat de cupru (II) 0,1 *M*. Se formează un precipitat brun-roşcat, care se încălzeşte pe baia de apă pînă la formarea unui precipitat negru de sulfură de cupru (II). După răcire, balonul se completează la semn cu apă distilată.

Precipitatul depus se separă prin filtrarea directă a soluţiei într-o biuretă uscată, folosind pîlnie şi hîrtie de filtru uscate. Primii 10—15 ml filtrat se îndepărtează. Se măsoară exact 25 ml filtrat într-un pahar conic, se diluează cu 10—20 ml apă distilată, se adaugă circa 2 ml soluţie-tampon (clorură de amoniu şi hidroxid de amoniu; pH = 8) şi se titrează excesul de sulfat de cupru 0,1 *M* cu o soluţie de complexon (III) 0,05 *M* în prezenţa murexidului, ca indicator.

1 ml $CuSO_4$ 0,1 *M* corespunde la 0,016624 g nizotin.

Cîteva dintre rezultatele obţinute la dozarea tioamidei acidului α-etilizonicotinic (nizotin), prin metoda propusă, sînt trecute în tabela 1.

Metoda a fost folosită şi la dozarea nizotinului drajeuri (greutatea medie a unui drajeu fiind 0,9235 g şi conţine 0,25 g tioamida acidului α-etilizonicotinic). În acest caz, modul de lucru este următorul: într-un balon cotat de 100 ml se cîntăreşte exact o cantitate de pulbere de nizotin drajeuri echivalentă cu 0,05—0,15 g substanţă pură. Se tratează cu 15—25 ml metanol (etanol) şi se continuă aşa cum s-a arătat anterior. Cîteva dintre rezultatele obţinute la determinarea nizotinului din drajeuri farmaceutice, prin metoda propusă, sînt trecute în tabela 2.

Ţinînd seamă de datele cuprinse în tabelele 1 şi 2, precum şi de tehnica de lucru propusă, rezultă că noua metodă de determinare a tioamidei acidului α-etilizonicotinic propusă este simplă, rapidă şi suficient de exactă, foloseşte reactivi uzuali accesibili oricărui laborator şi poate fi aplicată şi pe forme farmaceutice.

1. Verain, P., Moigueteau, C., Tricheraeanu, R. şi Rist, N. În: Rev. Tuberc. Pneumol, **23**, 1959, p. 533.
2. Vasiliev, E., Sişman, E. şi Burnea, I. În: Rev. Chim., **13**, nr. 9, sept. 1962, p. 557.
3. * * * În: Farmacopeea franceză, ed. a VIII-a, 1965.
4. Grecu, I. şi Curea, E. În: Farmacia, în curs de publicare.
5. Bilder, A., Gerbail, D. şi Mazeau, L. În: Ann. pharm. fr., **19**, nr. 3, mart. 1961, p. 200.
6. Kraus, S. În: Cesck. Farm., **10**, nr. 4, apr. 1961, p. 195—196.
7. Kane, P. D. În: Nature, **183**, 1959, p. 1 674.

Institutul de medicină şi farmacie—Cluj
Facultatea de farmacie
Catedra de chimie anorganică

PROTECŢIA MUNCII

CONTRIBUŢII LA STUDIUL DENOCIVIZĂRII ECHIPAMENTULUI DE PROTECŢIE IMPREGNAT CU MERCUR*

N. Petrescu, M. Ivănescu, V. Focşa şi Gh. Tobă

În ansamblul dezvoltării industriale a ţării noastre în ultimii ani, ramura chimică a cunoscut progrese însemnate, datorită construirii şi intrării în funcţiune a unor obiective cu mare pondere în economia naţională, care au contribuit la crearea unei industrii proprii, cu un înalt nivel tehnic.

Printre sectoarele industriei chimice de bază, cu o dezvoltare şi extindere importantă, se numără şi fabricarea clorului şi a sodei caustice. Procedeele tehnologice moderne de fabricare, bazate pe electroliza cu catod de mercur, sînt legate de utilizarea unor cantităţi apreciabile de mercur metalic. Dacă se ţine seamă şi de folosirea unor cantităţi la fel de însemnate de mercur şi de combinaţiile sale, ca materii prime în diferite procese tehnologice şi la confecţionarea unui variat sortiment de aparatură de măsurare şi control, avem o imagine reală a utilizărilor multiple ale mercurului în industrie şi a numărului din ce în ce mai mare de muncitori, care vin în contact cu această substanţă cu un pronunţat caracter nociv.

Intoxicaţiile profesionale cu mercur, cunoscute şi descrise de numeroşi cercetători, sînt provocate de contactul permanent şi îndelungat al muncitorilor cu concentraţiile toxice, care se formează în atmosfera locurilor de muncă, ca urmare a volatilităţii marcate a mercurului, chiar şi la temperaturi scăzute.

Mercurul pătrunde în organism pe căile respiratorii şi pe cale cutanată.

Unele cercetări [1] au elucidat mecanismul pătrunderii mercurului pe cale cutanată, care se realizează numai prin glandele sebacee şi bulbii piloşi, alterarea epidermei, cu diverse plăgi şi eriteme, neavînd o semnificaţie deosebită în procesul de absorbţie.

Alte cercetări au pus în evidenţă prezenţa în urină a unor cantităţi însemnate de mercur, pînă la 500 μg, la persoane care nu au fost în contact direct respiratoriu cu acest toxic, dar cărora li s-au aplicat experimental, zilnic pe piele, comprese conţinînd un compus de mercur, şi anume $HgNH_2Cl$ [2].

Dată fiind importanţa pe care o prezintă calea cutanată în absorbţia crescută de mercur, trebuie să se acorde o atenţie

* În colaborare cu Laboratorul de toxicologie de la Combinatul chimic—Borzeşti şi Institutul de cercetări textile din Bucureşti.

deosebită echipamentului de protecţie impurificat, care poate constitui un factor activ în procesul de impregnare a organismului muncitorilor din sectoarele respective. În foarte multe cazuri, stadiul avansat de impregnare, precum şi valorile crescute ale eliminărilor de mercur prin urină nu sînt justificate numai prin nivelul valoric al concentraţiilor de mercur în atmosfera locurilor de muncă, de multe ori relativ scăzut, ci sînt direct influenţate de absorbţia pe cale cutanată cu ajutorul echipamentului impurificat.

Investigaţiile noastre iniţiale cu privire la reţinerea mercurului de către fibra textilă a echipamentului confecţionat din ţesături de bumbac, investigaţii care s-au efectuat în două secţii în care se folosesc mercur metalic (electroliza cu catod de mercur) şi combinaţii organice de mercur (criptodin-clorură de etilmercur), au arătat că echipamentul de protecţie poate constitui o sursă principală de absorbţie în organism, cînd măsurile igienice de spălare şi denocivizare nu se aplică judicios şi cu suficientă frecvenţă.

Prin determinări repetate s-a stabilit gradul de poluare al salopetelor în funcţie de secţie, loc de muncă, participare la procesul tehnologic, intervenţii etc., ca şi porţiunile de echpament mai intens impurificate, aşa cum reiese din tabelele 1 şi 2, care cuprind mediile determinărilor efectuate.

Timpul de purtare a echipamentului a fost de şase zile în secţia de electroliză şi de o zi în secţia criptodin.

Din determinările efectuate rezultă deci că, în cadrul procesului de producţie, salopetele muncitorilor se încarcă într-un timp relativ scurt cu cantităţi apreciabile de mercur, reţinut în fibră, fapt care constituie un pericol permanent pentru purtătorii salopetelor de a se impregna cu mercur pe această cale.

Tabela 1

POLUAREA ECHIPAMENTULUI FUNCŢIE DE SECŢIE ŞI LOCUL DE MUNCĂ

Secţie	Loc de muncă	μg Hg/cm²
Electroliza cu catod de mercur	hala celulelor	2 100
	hala bacurilor	1 960
	hala purificare saramură	34
	hala compresoare hidrogen	1 840
	lăcătuş întreţinere	1 010
Criptodin	preparare amalgam	790
	preparare dietilmercur	14
	preparare clorură de etilmercur	31
	dozare clorură de etilmercur	266
	ambalare	66

Tabela 2

POLUAREA ECHIPAMENTULUI FUNCŢIE DE ZONA DE SALOPETĂ, μg Hg/cm²

Secţie	Zona salopetei			
	haină	mîneci	pantalon	interior
Electroliză	515	465	1 075	11
Criptodin	43	34	61	2,2

Tabela 3

EFICIENŢA PROCEDEULUI DE SPĂLARE A ECHIPAMENTULUI CU SODĂ 2%, SĂPUN 4% ŞI ALBA SUPER 6%

Felul materialului	Mercur eliminat, %	
	sodă, 2% + săpun, 4%	alba super, 6%
Pînză albă	43	56
Pînză albă	63	62
Pînză albă	57	65
Doc	66	58
Doc	57	50
Doc	65	55

Pornind de la această situaţie şi cunoscînd plafonul de impurificare cu mercur a echipamentului de protecţie, s-a procedat la verificarea eficienţei procedeului uzual de spălare, care se practică în spălătoriile mecanice ale întreprinderilor chimice şi care se bazează pe folosirea carbonatului de sodiu şi a săpunului de rufe în diferite concentraţii şi, în unele cazuri, pe folosirea de detergenţi de tip alchilarilsulfonaţi.

Pentru aceasta s-a folosit procedeul obişnuit de aplicare pe salopete, în diverse puncte, a unui număr perechi de bucăţi de pînză, de o anumită dimensiune şi din acelaşi material ca şi cel din care era confecţionat echipamentul, o parte din bucăţi fiind desprinse înainte de spălare, pentru a se stabili conţinutul de mercur, iar cealaltă parte de bucăţi de pînză fiind desprinsă după spălare, calculîndu-se în acest fel procentul de eliminare a mercurului.

Datele sînt sintetizate în tabela 3.

Astfel se realizează un procentaj de îndepărtare a mercurului din fibra textilă cuprins între 43 şi 66%, comparativ cu conţinutul iniţial, ceea ce reprezintă un procentaj destul de scăzut, pe echipament rămînînd cantităţi însemnate de mercur, care să constituie un fond de impregnare.

Ţinînd seama de rezultatele acestor prime investigaţii, a rezultat importanţa stabilirii unui procedeu optim de denocivizare a echipamentului muncitorilor care vin în contact cu mercurul, procedeu care, pus la îndemîna întreprinderilor, să permită o curăţare eficientă a echipamentului şi să înlăture astfel posibilitatea impregnării organismului pe această cale. S-a considerat, de asemenea, că stabilirea cu precizie a unei tehnologii de denocivizare va fi folositoare proiectanţilor la realizarea proiectelor de spălătorii de echipament industrial.

În consecinţă, s-a trecut la efectuarea unui studiu care propune să stabileacsă folosirea, în cadrul unui procedeu de denocivizare, a unor substanţe chimice capabile să reacţioneze şi să îndepărteze mercurul din ţesăturile textile cele mai uzuale la confecţionarea îmbrăcămintii de protecţie, şi anume pînza albă pentru lenjerie şi docul pentru salopete.

Metoda de cercetare

Cercetările s-au efectuat în două faze, şi anume o primă fază de experimentare în laborator, urmată de o experimentare în cadrul unei spălătorii mecanice dintr-un combinat chimic.

S-au încercat mai multe variante prin întrebuinţarea de soluţii de sulfură de sodiu, clorură ferică şi clorat feric de diferite concentraţii fie prin înmuiere la rece timp de 24 de ore a materialului impregnat cu mercur, fie la cald la 60—80°C, timp de 8 ore, sau fără înmuierea prealabilă a materialului, trecîndu-se direct la spălarea lui cu diferite soluţii.

Extracţia mercurului din fibra textilă impurificată s-a efectuat cu ajutorul soluţiei de HNO_3 4% pînă la epuizarea totală a mercurului din fibră, pentru stabilirea conţinutului iniţial.

După aplicarea unuia dintre procedeele de denocivizare s-a dozat mercurul în apele de spălare cu ajutorul metodei colorimetrice cu ditizonă după tehnica modificată de B. Nestorescu [5], în prealabil făcîndu-se mineralizarea cu soluţie sulfopermanganică a apelor conţinînd mercur.

S-a raportat cantitatea de mercur extrasă din ţesătură prin diferitele procedee de spălare la cantitatea iniţială şi s-a calculat procentajul de eliminare.

Rezultate experimentale

Din primele încercări s-a constatat că rezultatele obţinute cu soluţiile de clorat feric 5, 10 şi 20% dau un randament de îndepărtare a mercurului din materialul textil foarte apropiat de randamentul obţinut prin spălarea obişnuită cu carbonat de sodiu şi săpun; experimentările au fost continuate cu sulfură de sodiu şi clorură ferică. Rezultatele obţinute în faza de laborator prin întrebuinţarea acestor substanţe sînt redate în tabelele 4 şi 5. Din datele cuprinse în aceste tabele cu privire la folosirea sulfurii de sodiu şi a clorurii ferice, pentru îndepărtarea mercurului din ţesătura respectivă, rezultă unele concluzii interesante:

a) Operaţia preliminară de înmuiere a materialului impregnat în diferite soluţii de Na_2S şi $FeCl_3$ oferă procentaje mai ridicate de eliminare a mercurului din materialul textil, decît dacă se trece direct la spălare, fără o prealabilă înmuiere.

Tabela 4

PROCENTELE DE ELIMINARE A MERCURULUI DIN ŢESĂTURĂ PRIN FOLOSIREA SULFURII DE SODIU

Felul materialului	Mercur eliminat din ţesătură, %											
	Na_2S, sol. 1%				Na_2S, sol. 2%				Na_2S, sol. 5%			
	înmuiere 24 de ore la rece	fără înmuiere	înmuiere la cald 8 ore	asociată cu spălare obişnuită	1	2	3	4	1	2	3	4
Pînză albă	89	80	—	—	92	81	—	—	94	92	—	—
Doc	87	76	—	—	80	67	—	—	82	79	—	—
Doc cu conţinut de peste 50 μg/cm²	76	71	83	93	90	76	87	98	90	85	94	99
Doc cu conţinut sub 20 μg/cm²	72	68	85	93	88	79	84	95	88	83	94	96

Tabela 5

PROCENTELE DE ELIMINARE A MERCURULUI DIN ŢESĂTURĂ PRIN FOLOSIREA CLORURII FERICE

Felul materialului	Mercur eliminat din ţesătură, %											
	$FeCl_3$, sol. 5%				$FeCl_3$, sol. 10%				$FeCl_3$, sol. 20%			
	înmuiere la rece 24 de ore	fără înmuiere	înmuiere la cald 8 ore	asociată cu spălare obişnuită	1	2	3	4	1	2	3	4
Pînză albă	83	80	—	—	69	64	—	—	48	28	—	—
Doc	82	66	—	—	83	80	—	—	53	39	—	—
Doc cu conţinut iniţial de peste 50 μg/cm²	89	79	91	94	94	79	93	95	86	80	94	96
Doc cu conţinut iniţial sub 20μg/cm²	72	68	85	89	71	63	87	94	74	69	80	95

b) Înmuierea la cald, respectiv la 60—80°C, de asemenea, dă rezultate mai bune, deşi perioada de timp în experimentare a fost de 8 ore, comparativ cu înmuierea la rece care s-a efectuat în 24 de ore.

c) Procentajele de eliminare în ambele procedee de denocivizare sînt mai ridicate la materialul cu un conţinut iniţial mai mare de mercur, deci eficienţă crescută la impurificările masive ale echipamentului de protecţie.

d) Asocierea unei spălări obişnuite cu carbonat de sodiu 2% şi săpun 4% după înmuierea sau spălarea materialului impregnat cu agentul de denocivizare ridică substanţial procentajul de eliminare a mercurului din fibră, mărind în felul acesta randamentul procedeelor de denocivizare.

e) Rezultatele obţinute prin întrebuinţarea sulfurii de sodiu sînt, în general, superioare rezultatelor obţinute prin folosirea clorurii ferice, care mai prezintă şi dezavantajul de a păta materialul textil.

Concomitent s-a urmărit eficienţa procedeului de denocivizare a îmbrăcămintii de protecţie purtate în secţii diferite, pentru a se stabili randamentele de îndepărtare a mercurului metalic comparativ cu combinaţiile organice de mercur, datele sintetizate fiind cuprinse în tabela 6.

Se observă că mercurul metalic este aproximativ uniform îndepărtat din doc, spre deosebire de combinaţiile organice ale mercurului care se elimină în procentaje convenabile prin sulfură de sodiu, pe cînd prin clorură ferică nu se obţine randamentul scontat.

Din datele experimentelor de laborator rezultă că sulfura de sodiu reacţionează suficient de bine cu mercurul şi combinaţiile sale, reuşind să extragă sub formă de sulfură mercurul din fibra textilă, asigurînd în felul acesta o denocivizare eficientă a echipamentului de protecţie. Pentru continuarea investigaţiilor şi mai ales pentru confirmarea observaţiilor constatate în faza de laborator, s-a trecut la experimentarea într-o spălătorie mecanică a procedeelor de denocivizare cu sulfură de sodiu şi clorură ferică.

Pentru aceasta, s-a recomandat aplicarea acestor procedee la spălarea echipamentului de protecţie impurificat, provenit de la electroliza cu catozi de mercur şi de la criptodin. Echipamentul a fost spălat timp de 30 min cu soluţie de sulfură de sodiu 1% sau 2% urmată de o spălare cu carbonat de sodiu 2% şi săpun 4%, după care s-au efectuat mai multe spălări cu apă caldă ale materialului. Acelaşi procedeu a fost aplicat şi în cazul întrebuinţării clorurii ferice. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 7.

Şi în această fază se obţine un rezultat eficient de îndepărtare a mercurului cu ajutorul soluţiei de sulfură de sodiu 2%, foarte apropiat de rezultatele obţinute în faza de laborator.

Tabela 6

PROCENTELE DE MERCUR ÎNDEPĂRTAT DE PE FIBRA TEXTILĂ (DOC) PRIN DIVERSE PROCEDEE DE DENOCIVIZARE

Forma combinaţiei de mercur	Procedeele de denocivizare obţinute						
	cu săpun şi sodă	cu sulfură de sodiu, %			cu clorură ferică, %		
		1	2	5	5	10	20
Mercur metalic	65	85	92	94	62	94	93
Dietilmercur şi clorură de etilmercur	82,5	83	95	93	55	63	74

Tabela 7

PROCENTAJELE DE MERCUR ELIMINAT ÎN FAZA INDUSTRIALĂ DIN ECHIPAMENTUL DE PROTECŢIE CONFECŢIONAT DIN DOC

Felul combinaţiei de mercur	Mercur eliminat, %		
	cu soluţie Na_2S 1%	cu soluţie Na_2S 2%	cu soluţie $FeCl_3$ 1%
Mercur metalic	88	96	16
Dietilmercur şi clorură de etilmercur	72	92	20

În ambele cazuri nu s-a obţinut o eliminare completă, cantităţile infinitezimale de mercur rămase în fibră, datorită pătrunderii în spaţiile submicroscopice ale fibrelor, neputînd fi îndepărtate în totalitate, cu toate că materialul a fost supus la numeroase spălări succesive.

Ţinînd seamă de faptul că în echipamentul supus denocivizării rămîn cantităţi foarte mici de mercur (neglijabile) se poate afirma că prin folosirea sulfurii de sodiu se realizează o curăţare eficientă a echipamentului de protecţie impurificat.

În privinţa clorurii ferice s-a încercat o soluţie concentrată 1%, pentru a se evita un inconvenient care rezultase în faza de laborator, şi anume aspectul neplăcut al echipamentului care rămîne pătat, datorită puterii mari de colorare a clorurii ferice. Rezultatele obţinute au fost neavantajoase atît în ceea ce priveşte procentajele de eliminare a mercurului, cît şi aspectul echipamentului de protecţie. Din acest ultim motiv s-a renunţat la folosirea unor soluţii cu concentraţii de 10 şi 20% clorură ferică, care, cu siguranţă, ar fi dat randamente mai bune de eliminare a mercurului din fibra textilă decît soluţia 1% întrebuinţată, dar care ar fi făcut echipamentul inutilizabil.

Tabela 8

REZULTATELE ANALIZELOR PE FIRE ŞI ŢESĂTURI ASUPRA OPERAŢIILOR DE DENOCIVIZARE

Proba	Agentul chimic	Numărul de spălări	Rezistenţa la tracţiune a ţesăturii, kg		Alungirea ţesăturii, %		Rezistenţa la tracţiune a fibrei, g	Alungirea fibrei, %
			urzeală	bătătură	urzeală	bătătură		
Doc şi fire	—	—	107	42,4	15,7	12,1	705,3	8,6
Doc şi fire	Na_2S 2%	25	89,4	42,1	32,9	13,3	576,0	6,8
Doc şi fire	Na_2S 2%	50	85,0	36,5	29,5	12,8	553,3	7,6
Doc şi fire	Na_2S 5%	25	88,2	41,3	28,6	13,1	585,6	8,1
Doc şi fire	Na_2S 5%	50	86,5	41,9	32,1	12,1	575,6	7,3
Doc şi fire	$FeCl_3$ 5%	25	97,1	50,1	29,8	12,0	624,1	8,3
Doc şi fire	$FeCl_3$ 5%	50	95,9	46,7	31,2	11,5	601,5	7,9
Doc şi fire	$FeCl_3$ 10%	50	96,7	51,5	36,1	11,5	606,0	7,8

În felul acesta se poate constata că datele obţinute în faza de experimentare dintr-o spălătorie mecanică de întreprindere confirmă în totalitate datele din faza experimentală de laborator.

Un ultim aspect al problemei de cercetare l-a constituit stabilirea efectului pe care l-ar putea produce substanţele chimice folosite în denocivizare asupra gradului de uzură al echipamentului, ţinînd seamă că acest echipament este prevăzut prin normativele în vigoare să aibă o durată de întrebuinţare bine determinată. Pentru a se constata influenţa asupra gradului de uzură, s-a efectuat de către un laborator competent o analiză de specialitate a ţesăturii fibrelor componente, urzeala şi bătătura, după ce în prealabil acestea au fost supuse unor spălări succesive (circa 50—60) cu soluţie de sulfură de sodiu şi clorură ferică în concentraţiile stabilite.

Deoarece ne-a interesat stabilirea numai a gradului în care produsele denocivizante pot influenţa asupra calităţii ţesăturilor, eliminîndu-se gradul de uzură provocat normal prin purtarea echipamentului, s-au făcut determinările respective pe materialul nou. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 8.

Din aceste rezultate se desprind unele aspecte, şi anume:

a) Soluţiile de clorură ferică produc un grad de uzură al materialului mai mic decît soluţiile de sulfură de sodiu.

b) Gradul de uzură provocat de maximum de spălări nu este atît de avansat încît să nu mai permită folosirea materialului. Se obţine reducerea greutăţii de urzeală cu aproximativ 20%, respectiv de la 107 la 86,5, după 50 de spălări, care ar reprezenta în industrie spălările săptămînale pe parcursul unui an. În final, materialul are o rezistenţă admisă de normativele în vigoare, care prevăd că docul de diverse tipuri trebuie să aibă o rezistenţă la ţesătură, exprimată în kilograme, cuprinsă între 105 şi 76 [7].

Concluzii

S-au stabilit condiţiile tehnice de denocivizare optimă a echipamentului de protecţie impregnat cu mercur; gradul de impregnare al echipamentului de protecţie, fixîndu-se periodicitatea spălării; se pun la dispoziţia proiectantului date utile în proiectarea acestor unităţi.

Bibliografie

1. Fabre, R. şi Truhaut, R. Précis de toxicologie, II, S.E.D.E.S., Paris, 1961.
2. Patty, F. A. Industrial Hygiene and Toxicology, I, New York, Intern. Publ., 1962.
3. Fauhall, L. Industrial Toxicology, Williams & Wiskius Co Baltimore, 1957.
4. Jitkova, A. S., Buliceva, A. I. şi Melnikova, P. A. În: Ghighiena i Sanitaria, nr. 10, oct. 1052, p. 420.
5. Nestorescu, B. În: Igiena, 11, nr. 6, iun. 1962, p. 539.
6. Lazarev, N. V. Substanţe chimice nocive în industrie, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954.
7. * * * Manualul inginerului textilist. Editura tehnică, Bucureşti, 1959.

Lucrare efectuată în Laboratorul central de toxicologie industrială
Ministerul Industriei Chimice

◇◇◇◇ ◇◇◇◇ ◇◇◇◇

BREVETE

Brevet al Republicii Socialiste România, nr. 43246
Titular: Min. Ind. Chimice
Autori: C. Liteanu, I. Haiduc
Data înregistrării: 02. 03. 1964
Data publicării: 06. 10. 1965
Cl. 42 1, 3/53

Metodă fotometrică pentru determinarea manganului din aliaje

Se indică o metodă fotometrică pentru determinarea manganului din aliaje nealiate sau aliate cu crom şi vanadiu, care, spre deosebire de procedeele cunoscute care utilizează reactivi nespecifici şi dau compuşi cu coloraţie nestabilă, realizează oxidarea cu bismutat a manganului sau a amestecului de mangan, crom şi vanadiu la permanganat, respectiv bicromat şi vanadat, urmată de extracţia diferenţială a manganului sub formă de permanganat de tetrafenilfosfoniu şi fotometrarea acestuia. Invenţia prezintă avantajul de a fi rapidă — durata unei determinări este de aproximativ 40 min — şi de a da rezultate precise, eliminînd influenţa ionilor de crom şi vanadiu.

Brevet al Republicii Socialiste România, nr. 43243
Titular: Min. Ind. Chimice
Autori: I. Zugrăvescu, C. Leonte, I. Druţă, I. Niţelea
Data înregistrării: 15. 01.1964
Data publicării: 05. 10. 1965
Cl.: 12 0, 17/01

Procedeu de preparare a dicarbamatului 2-metil-2-*n*-propil-1,3-propandiol

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a produsului tranchilizant 2-metil-2-*n*-propil-1,3-propandiol, în care drept agent de dicarbamatare se foloseşte ureea, lucrîndu-se în topitură sau cu dizolvanţi adecvaţi. Dicarbamatarea se realizează în două trepte, şi anume folosind în prima treaptă un raport molar uree-diol mai mic decît 2 şi o temperatură cuprinsă între 125 şi 137°C, iar în treapta a doua un raport molar uree-diol mai mare decît 2 şi o temperatură sub 25°C.

Procedeul prezintă avantajul unor randamente mărite faţă de procedeele cunoscute, care folosesc ca materie primă ureea.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

O trecere în revistă a realizărilor mai importante în domeniul cristalizării în ultimii doi ani permite să se observe că cercetările în acest domeniu au fost axate în special pe cinetica acestui proces.

Formarea şi creşterea cristalelor prin depunerea substanţei în fază de vapori, precum şi punerea la punct a metodelor de obţinere a cristalelor unitare au constituit, de asemenea, probleme pentru care cercetătorii de specialitate au depus eforturi susţinute. Pentru a mări stabilitatea cristalelor s-a experimentat încorporarea unor substanţe auxiliare în cantităţi foarte mici. Astfel, pentru a stabiliza cristalele de clorură de argint se foloseşte ca adaos clorură mercurică în proporţie de 0,005—0,25%. Pentru stabilizarea cristalelor de sulfat de magneziu hexahidrat, se folosesc mici cantităţi de *p*-fenilendiamină.

În problemele de coprecipitare şi cocristalizare, cercetătorii sovietici au efectuat o serie de lucrări importante, ca, de exemplu, cristalizarea simultană a oxalaţilor de bariu şi de stronţiu sau a clorurii şi fluorurii de plumb din soluţii apoase. Pentru studiul echilibrelor de cristalizare, cercetătorii sovietici au determinat experimental solubilităţile hidroxizilor de La, Ce, Ga, Fe, Cu, Mg, Mn, Al şi Ti, precum şi ale sulfaţilor şi clorurilor de La, Ce, Ga şi Fe. De asemenea, ei au studiat cristalizarea sărurilor din sistemul $KCl\text{-}NaCl\text{-}H_2O$, punînd la punct o metodă grafică pentru stabilirea compoziţiei soluţiei în timpul cristalizării, precum şi a cantităţilor de săruri depuse. O lucrare similară a fost elaborată şi aplicată pentru amestecul de $MgCl_2\text{-}CaCl_2$.

Un alt studiu sovietic interesant a reexaminat principiile de bază pentru calculul grafic al bilanţului de materiale pentru separarea glucozei cristalizate din soluţie prin complexul ei cu clorura de sodiu, problemă care prezintă un interes deosebit în simplificarea procedeului de purificare a glucozei necesare fabricării sorbozei, respectiv a vitaminei C.

Studii privind cinetica cristalizării au fost efectuate pentru uree — din soluţii apoase la temperaturi cuprinse între 30 şi 80°C — pentru bicromatul de potasiu şi pentru formarea de cristale de gheaţă din apă de mare subrăcită.

Studiul factorilor care influenţează cristalizarea soluţiilor anorganice suprasaturate, ca puritatea soluţiei, volumul soluţiei, viteza de răcire, precum şi gradul de agitare au fost efectuate pentru un mare număr de compuşi, ca de exemplu: sulfatul de nichel, metasilicatul de sodiu hexahidrat, halogenurile de argint, carbonat de sodiu etc.

Pentru creşterea cristalelor s-au experimentat surse exterioare de energie, ca ultrasunetele, iradierea etc. Dintre acestea se menţionează cristalizarea controlată a hidrocortizonului cu ajutorul ultrasunetelor, precum şi a clorurii de sodiu, a sulfatului de cupru şi a fosfatului disodic, observîndu-se că, sub acţiunea ultrasunetelor, viteza de cristalizare creşte.

În cristalizarea acidului tartric s-a observat că se obţin viteze de cristalizare mult mai mari sub acţiunea unor descărcări electrice de tensiuni înalte decît sub acţiunea ultrasunetelor sau a agitării mecanice.

Studii interesante s-au efectuat cu privire la stabilirea temperaturii optime de cristalizare în condiţiile unei investiţii minime ale instalaţiei, în condiţiile unui proces continuu sau discontinuu. Cu ajutorul metodei de calcul formulate se pot stabili condiţiile cele mai economice de cristalizare pentru un anumit caz dat. S-au pus la punct metode noi, îmbunătăţite, pentru cristalizarea fracţionată, aplicată la separarea *p*-xilenului din amestecul de *m*- şi *p*-xileni, precum şi la separarea acizilor *o*- şi *m*-toluic.

Un volum mare de cercetări a fost afectat îmbunătăţirii condiţiilor de cristalizare a zahărului şi a sării. Lucrările privind cristalizarea sării din apa de mare s-au efectuat în India, iar cele privind cristalizarea sării din saramură obţinută din zăcăminte prin exploatare umedă s-au efectuat în Olanda. De asemenea, s-au efectuat cercetări cu privire la separarea clorurii de sodiu din soluţiile rămase după cristalizarea clorurii de potasiu, precum şi cercetări privind cristalizarea în vid a sărurilor anorganice.

În ultimii doi ani s-a extins utilizarea cristalizării ca metodă de purificare. În acest sens s-au pus la punct metode de purificare a naftalinei prin cristalizare controlată, de purificare a insulinei şi a permanganatului de potasiu.

O problemă, de asemenea mult studiată, a fost cea a neaglomerării îngrăşămintelor, în funcţie de condiţiile de formare a sărurilor respective de cele de transport şi depozitare. Din cercetările efectuate s-a ajuns, de exemplu, la concluzia că în cazul ureei adaosul unor mici cantităţi de alchilarilsulfonaţi împiedică aglomerarea, în timp ce în cazul îngrăşămintelor în general se utilizează o dispersie apoasă de argilă cu adaos de $Na_4P_2O_7$.

În ultimii doi ani sînt de semnalat o serie de progrese şi în construcţia cristalizatoarelor. Cristalizatoare continue au fost concepute în R. S. Cehoslovacă, Uniunea Sovietică, Anglia şi R. F. Germană.

Pentru cristalizarea naftalinei şi a antracenului, s-au experimentat cristalizatoare continue cu perii pentru evacuarea cristalelor formate, iar pentru cristalizarea continuă a sulfatului de cupru s-a propus un hidrociclon. Pentru cristalizarea sărurilor de amoniu s-a propus înlocuirea actualelor evaporatoare-cristalizatoare cu un proces de absorbţie. Paralel cu construirea de utilaje moderne s-au pus la punct şi metode corespunzătoare de control al procesului.

În acest sens, s-au construit dispozitive de măsurare a conductivităţii electrice a soluţiei pentru a determina şi a semnala concentraţia maximă şi minimă necesară cristalizării unei substanţe dintr-o soluţie dată.

În ultimii ani cercetările şi aplicaţiile răşinilor schimbătoare de ioni s-au extins foarte mult, perfecţionîndu-se astfel metodele de extracţie, separare şi purificare cu ajutorul acestora. Ele au devenit un ajutor preţios în purificarea apei pentru termocentralele care funcţionează la parametrii înalţi, la recuperarea uraniului din minereurile sărace, la purificarea unor antibiotice şi vitamine, la obţinerea unor pămînturi rare ultrapure şi a unor metale folosite în cosmonautică, la desalinarea apei, în chimia analitică şi în cataliză. Cercetările în acest domeniu s-au axat pe problema selectivităţii noilor răşini şi a schimbării structurii fizice şi chimice a

acestora. Studii termodinamice extinse s-au efectuat asupra rășinilor cationice de tipul stirendivinilbenzen sulfonat. De asemenea, s-a studiat comportarea schimbătorilor de ioni în medii neapoase. O serie de studii s-au axat pe proprietățile schimbătorilor de ioni sintetici anorganici, ca, de exemplu, a fosfaților de zirconiu. De asemenea, s-a studiat comportarea anumitor rășini anionice la adsorbția iodului în fază gazoasă, constatîndu-se că capacitatea de reținere variază în funcție de natura anionitului și de mărimea granulelor acestuia. Studii detaliate s-au axat și pe structura macroporică a rășinilor schimbătoare de ioni. Alte studii s-au ocupat de comportarea rășinilor schimbătoare de ioni în coloane, în funcție de diametrul acestora, de densitatea rășinilor și de debitul de fluid supus purificării. În ceea ce privește deionizarea apei, deși în ultimul timp nu s-au publicat lucrări deosebite, specialiștii consideră că s-au obținut progrese importante în desalinarea apelor de sondă folosite ca sursă de abur pentru recuperarea secundară a țițeiului cu ajutorul cationiților sulfonați.

Lucrări interesante și cu aplicații practice imediate s-au efectuat în domeniul deionizării apei pentru a obține o apă de calitate corespunzătoare industriei electronice. De asemenea s-au obținut rezultate bune în filtrarea condensatului peste rășini schimbătoare de ioni, pentru refolosirea acestuia în termocentrale ce funcționează la presiuni înalte. În acest caz filtrele conținînd rășini schimbătoare de ioni sub formă de pulberi reține urmele de electroliți, fier coloidal, cupru și silice. Studii detaliate cu privire la deionizarea circuitelor de apă de la reactoarele nucleare au permis îmbunătățirea condițiilor de funcționare a acestora.

În domeniul desalinării apei, în care, într-o anumită perioadă, se consideră că folosirea schimbătorilor de ioni nu este economică decît dacă conținutul total de săruri nu depășește 500 p.p.m., cercetările au fost reluate. Ca urmare, s-a ajuns la concluzia, prin folosirea unor rășini noi schimbătoare de ioni, că este economică desalinarea dacă conținutul total de săruri este sub 2 g/l.

Un alt domeniu de utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni este cel al purificării apelor reziduale din diferite fabricații chimice, care nu pot fi vărsate în rîuri ca atare, datorită toxicității lor, care dăunează faunei și florei rîurilor. În acest sens s-a studiat purificarea apelor reziduale de la fabricarea 2,4-D, a fenolilor, a aminoacizilor și a altor substanțe organice. Alte studii s-au axat pe eliminarea deșeurilor radioactive din ape reziduale cu ajutorul schimbătorilor de ioni. În acest sens s-a experimentat reținerea borului radioactiv din ape cu rășini schimbătoare cu specificitate mare de reținere pentru bor. Cercetătorii sovietici au ajuns la o purificare atît de înaintată a apelor de deșeuri radioactive, încît, după epurare, acestea pot fi folosite ca apă potabilă.

Un domeniu de mare perspectivă în utilizarea schimbătorilor de ioni este separarea metalelor și a altor substanțe anorganice. Cercetările din domeniul hidrometalurgic au permis utilizarea schimbătorilor de ioni pentru separarea din soluții a cromului, argintului, taliului, elementelor radioactive transuranice, tungstenului, vanadiului, platinei, iridiului, aurului și a pămînturilor rare.

Alte studii au permis punerea la punct a unor schimbători de ioni care să treacă direct bioxidul de carbon, bioxidul de sulf și acidul fosforic în sărurile corespunzătoare.

În domeniul chimiei organice, rășinile schimbătoare de ioni s-au dovedit a fi excelenți deshidratanți regenerabili pentru numeroși dizolvanți.

De asemenea, schimbătorii de ioni au fost utilizați la dezacidifierea uleiurilor, la purificarea alcoolului etilic rectificat, la izolarea alcaloizilor, la purificarea acidului glutamic obținut prin fermentație, la recuperarea și purificarea unor antibiotice, vitamine și enzime.

În industria alimentară, schimbătorii de ioni au început să fie experimentați la purificarea siropului de zahăr și a sucurilor de fructe. De asemenea, s-a studiat purificarea laptelui de către stronțiu radioactiv. Schimbătorii de ioni cationici au fost experimentați de către cercetătorii sovietici drept catalizatori pentru esterificarea în fază de vapori și pentru alchilarea fenolilor, pentru condensarea hidrocarburilor nesaturate cu compuși carbonilici. Alți cercetători au experimentat rășinile schimbătoare de ioni la prepararea poliesterilor și la policondensarea anhidridei maleice cu diferiți glicoli.

Cercetări interesante cu privire la utilizarea schimbătorilor de ioni la confecționarea membranelor pentru electrodializă au permis utilizarea acestora la desalinarea apei de mare. De asemenea, s-a cercetat utilizarea schimbătorilor de ioni în pilele cu combustibili.

Printre noile categorii de schimbători de ioni trebuie menționate cele cu specificitate mare, precum și schimbătorii anorganici care pot fi utilizați la temperaturi ridicate. În acest sens au fost experimentați fosfatul de zirconiu, fosfatul stanic, precum și numeroși molibdați.

Dintre noile rășini schimbătoare de ioni se menționează anioniții rezultați din copolimerizarea stirenului clormetilat sau aminat cu divinilbenzenul, cationiții rezultați din sulfonarea unui polibenzil, precum și rășinile selective obținute din condensarea rezorcinei cu acid arsenic.

Un grup de cercetători de la universitatea Veszprem din R. P. Ungară au preparat o membrană din cauciuc siliconic care poate fi utilizată ca electrod în electrochimie și în chimia analitică. Activitatea electrochimică a acestei membrane se datorește înglobării pe suprafața acesteia a unui strat superficial de rășini schimbătoare de ioni sau de complecși. Asemenea electrozi pot fi utilizați pentru dozarea nichelului, a fosfaților, a sulfaților, a iodurilor și a clorurilor. De asemenea, astfel de membrane pot fi folosite ca filtre moleculare.

Un nou procedeu pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă a fost pus la punct în Japonia. Noul procedeu prezintă următoarele avantaje principale: un randament bun de extracție a P_2O_5 conținut în rocă (95%), adaptabilitate ușoară a instalației la variații în compoziția rocilor fosfatice utilizate, precum și faptul că se obține ca subprodus un gips de o puritate convenabilă, pentru a putea fi utilizat ca atare. Procedeul pus la punct de către universitatea Tohoku a fost aplicat industrial de Mitsubishi și de alte uzine.

Procedeul constă în tratarea rocii fosfatice pulverizate cu acid sulfuric la 95°C. Pentru a se realiza această temperatură și a se menține în timpul reacției, acidul sulfuric folosit este de 98%. Acesta se diluează cu apă, care se adaugă în timpul reacției, pentru ca masa de reacție să se încălzească cu ajutorul căldurii de diluare. În timpul reacției se adaugă și mici cantități de silicagel, care adsoarbe impuritățile organice ce pot împiedica formarea cristalelor de gips. Pentru a împiedica efectele similare provocate de ionii de fier și de aluminiu care se găsesc ca impurități în rocile fosfatice, se folosește un mic exces de acid sulfuric.

În condițiile de reacție descrise sulfatul de calciu care rezultă ca subprodus se formează sub formă de hemihidrat. Trecerea acestuia în dihidrat are loc într-un rezervor de maturare la 65°C, după o perioadă de 6 ore.

Pentru inițierea cristalizării, în circuit se introduce un șlam de gips concentrat în prealabil. După maturare, are loc separarea gipsului de acid fosforic prin filtrare.

Un interesant procedeu de fabricare a bioxidului de titan a fost pus la punct în Australia. Procedeul cunoscut de clorurare constă în tratarea minereurilor cu clor în prezența cocsului ca agent reductor, la temperaturi variind între 850 și 1 000°C, cu formare de tetraclorură de titan și oxid sau bioxid de carbon, în funcție de cantitatea de cocs folosită. Întreaga cantitate de oxid de titan și oxid feric conținută în minereu este transformată în tetraclorură de titan și clorură ferică, ambele în fază gazoasă la temperaturi de 950°C. Prin răcirea gazelor sub 315°C clorura ferică sublimă și se separă, iar tetraclorura de titan este oxidată într-un curent de oxigen în care se introduc mici cantități de vapori de apă. Noul procedeu, care permite și utilizarea unor minereuri sărace, constă în tratarea minereurilor cu acid sulfuric, urmată de separarea sulfatului de fier format. Soluția de sulfat de titanil este saturată cu acid clorhidric anhidru, care precipită urmele de fier sub formă de clorură ferică, care se separă apoi prin centrifugare. Titanul se separă apoi sub formă de hexaclorotitanat de potasiu prin adaos de clorură de potasiu. Precipitatul astfel format nu mai antrenează nici una dintre impuritățile existente în soluție. Hexaclorotitanatul de potasiu se descompune prin încălzire în clorură de potasiu, care se reciclează, și tetraclorură de titan, care este apoi oxidată prin procedeul clasic. Noul procedeu prezintă avantajul unui consum redus de clor, întrucît cantitatea principală de fier nu se mai separă cu ajutorul acestuia, ci cu acid sulfuric.

Cronică

A 3-a Conferință Republicană de Chimie

Academia Republicii Socialiste România — Secția de științe chimice, în colaborare cu ministerele care dezvoltă cercetări în domeniul chimiei, organizează o Conferință Republicană de Chimie, la Timișoara, între 27 și 30 iunie 1966.

Lucrările acestei conferințe se vor desfășura pe următoarele secții:

— chimie fizică;
— chimie anorganică;
— chimie organică;
— chimie macromoleculară;
— tehnologie chimică și inginerie chimică;
— biochimie, chimie farmaceutică, chimie agricolă și alimentară.

La conferință, pe lîngă comunicări cuprinzînd rezultatele originale din domeniile de specialitate de mai sus, se vor prezenta și un număr restrîns de expuneri sintetice privind subiecte din domenii de mare actualitate sau de importanță deosebită pentru dezvoltarea chimiei.

Titlurile lucrărilor, însoțite de un rezumat al acestora redactat într-o limbă de circulație mondială (franceză, engleză, rusă sau germană) vor fi trimise, pînă la data de 15 martie 1966, pe adresa:

Baza de cercetări științifice din Timișoara a Academiei Republicii Socialiste România «Secretariatul C.R.C.», Timișoara, bulevardul M. Viteazul, nr. 24.

Primul Simpozion internațional de desalinare a apei de mare

La 3—7 octombrie 1965 a avut loc la Washington primul Simpozion internațional de deaslinare a apei de mare, la care au participat delegați din 63 de state. În funcție de subiecte (cercetări fundamentale, funcționarea instalațiilor de conversie, surse de energie, aspecte economice etc.), au fost examinate progresele recente ale tehnologiei desalinării apei de mare.

Simpozion asupra depozitării deșeurilor radioactive în apele mărilor, oceanelor și de suprafață

Comisia internațională de energie atomică organizează pentru 16—20 mai 1966, la Viena (Austria), un simpozion referitor la depozitarea deșeurilor radioactive în apele mărilor, oceanelor și de suprafață. Sînt prevăzute patru ședințe:

1. Prezentarea procedeelor existente pentru depozitarea deșeurilor radioactive în mări și lacuri.
2. Transportul fizic și biologic al radionucleidelor care rezultă.
3. Căile principale ale încărcării oamenilor cu radioactivitate, ca urmare a păstrării deșeurilor radioactive în lacuri și mări.
4. Efecte posibile asupra vieţuitoarelor lacurilor și mărilor.

Al 6-lea Simpozion internațional de cromatografie de gaze

Între 20 și 23 septembrie 1966 va avea loc la Roma (Italia) al 6-lea Simpozion internațional de cromatografie de gaze, organizat de grupa cromatografia de gaze a Institutului de petrol din Anglia. Lucrările prezentate se vor referi la următoarele teme:

1. Principii, tehnică sau noi aplicații ale cromatografiei de gaze.
2. Aplicarea împreună a cromatografiei de gaze și a altor tehnici la rezolvarea unor probleme analitice.
3. Noi principii și tehnici cu privire la cromatografia de gaze a lichidelor și la alte tipuri de cromatografie.
4. Studii experimentale sau tehnici comportînd aplicarea în plus a unui tip de cromatografie.

Al 2-lea Simpozion internațional asupra compușilor organici ai sulfului

Între 8 și 12 mai 1966 va avea loc la Groningne (Olanda) al 2-lea Simpozion internațional asupra compușilor organici ai sulfului. Simpozionul este organizat sub auspiciile societății olandeze de chimie și a universității din Groningne.

În cadrul simpozionului vor fi prezentate comunicări asupra proprietăților unor compuși organici ai sulfului (tiocicli, tioacizi, compuși intermediari).

Simpozion internațional asupra radicalilor liberi

Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată (IUPAC) și Universitatea din Michigan (S.U.A.) organizează la Am-Arber între 21 și 22 august 1966, un simpozion internațional asupra radicalilor liberi.

Prima parte a simpozionului va fi dedicată memoriei lui Moses Gomberg, descoperitorul radicalului trifenilmetil, în anul 1900.

Partea a doua a simpozionului este rezervată comunicărilor cu caracter original în domeniul radicalilor liberi.

Simpozion internațional asupra metalelor alcaline

Simpozionul internațional asupra metalelor alcaline organizat de Chemical Society, Londra, se va ține între 19 și 21 iulie 1966 la departamentul de chimie al universității din Nottingham. Vor fi abordate teme referitoare la:

— Proprietățile fizice ale metalelor alcaline, în special acelea legate de transferul de electroni, potențialul de ionizare, dimensiuni atomice.
— Soluții de metale și nemetale în metale alcaline lichide.
— Soluții de metale alcaline în dizolvanți organici și anorganici și în săruri topite.
— Chimia combinațiilor metalelor alcaline.

A 5-a conferință internațională asupra metalizării

Institutul de mecanică de precizie al R. P. Polone și Asociația națională pentru acoperirea și tratamentul metalelor din Franța organizează la Varșovia, în luna septembrie 1966, a 5-a Conferință internațională asupra metalizării.

În cadrul conferinței se vor prezenta referate cu privire la următoarele probleme:

— metalizarea firelor și pudrelor prin proiecție la flacără, arc electric și plasmă;
— acoperiri cu materiale plastice;
— aplicații: anticoroziune, acoperiri dure, acoperiri metalice și ceramice rezistente la căldură;
— prepararea suprafețelor pentru metalizare;
— lacuri și vopsele pentru acoperiri de metale.

Conferință internațională asupra pămînturilor rare

Între 5 și 7 septembrie 1966 se va desfășura la Dunham (Anglia) o conferință internațională asupra pămînturilor rare. Conferința este organizată de Institutul de fizică și Societatea de fizică a Marei Britanii.

În cadrul conferinței se vor prezenta referate privind lucrări teoretice și experimentale asupra pămînturilor rare și aliajelor lor.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Fabricile din sectorul industriei chimice organice au îmbogăţit în anul 1965 gama de produse cu noi pigmenţi organici, lichid antigel pentru radiatoare, lichid de frînă, noi tipuri de anvelope (printre care anvelope pe geantă de 13″), coloranţi pentru fibre sintetice, auxiliare pentru industria textilă (produse de aditivare), plastifianţi (adipat de ulei de floarea-soarelui epoxidat).

În cursul anului trecut în unităţile industriei chimice anorganice a fost înregistrat un plus de producţie în valoare de peste 70 mil. lei. Datorită creşterii productivităţii muncii au fost realizate peste plan însemnate cantităţi de detergenţi, coloranţi, lacuri şi vopsele şi acid salicilic. Tot în cursul anului 1965 a fost îmbunătăţit procesul tehnologic la fabricarea anhidridei ftalice, ceea ce a dus la scăderea consumului de naftalină, la fabricarea lacurilor pe bază de răşini poliesterice şi au fost modificate profilele unor tipuri de anvelope.

În anul 1966 se prevede ca în acest sector să se realizeze noi sortimente de coloranţi, noi tipuri de anvelope (pe genţi de 12 şi 13″ — pentru turisme Fiat) etc. şi să înceapă construirea unei noi uzine de răşini sintetice şi lacuri şi vopsele, de mare capacitate.

★

La Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » din Baia Mare a intrat în funcţiune, cu trei luni înainte de termen, fabrica de oxizi de plumb, cea mai mare şi mai modernă unitate de acest gen din ţară.

Proiectul fabricii a fost realizat de Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică şi a metalelor neferoase, documentaţia tehnică şi utilajele au fost furnizate de firme franceze, iar lucrările au fost executate de Întreprinderea de construcţii şi montaje — Cluj.

Noua fabrică de miniu de plumb şi litargă, este dotată cu un grad înaintat de automatizare. Faţă de vechea fabrică de oxizi de plumb, noua instalaţie asigură valorificarea superioară a materiei prime — plumbul —, reducîndu-se pierderile cu 11%, în timp ce productivitatea muncii creşte de peste două ori. Se realizează un preţ de cost mai scăzut, datorită consumului specific redus şi gradului înalt de automatizare, şi se obţin cele două sortimente de miniu şi litargă de calitate superioară.

★

În viitorul apropiat, la Combinatul chimic-Borzeşti se vor obţine noi produse. Astfel, urmează să se asimileze: acidul monocloracetic şi sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, un ierbicid eficace pentru agricultură, insectofungicidul F.B.7 etc.

În urma unor noi tehnologii introduse în procesele de fabricaţie, plastifiantul tricrezilfosfat va fi înlocuit cu difenilcrezilfosfat, un produs mai puţin toxic, în care 2/3 din materia primă (tricrezol), care în prezent se importă, vor fi înlocuite cu fenol fabricat în ţară. De asemenea produsul activ, clorură de dimetilmercur, din fungicidul Criptodin, folosit în agricultură pentru tratarea seminţelor de grîu împotriva mălurii, şi care este foarte toxic, va fi înlocuit cu acetatul fenilmercuric, mai puţin toxic decît primul. Au fost încheiate, de asemenea, lucrările de cercetare pentru obţinerea motorinei clorurate şi a parafinei clorurate, înlocuitori ai colofoniului din import, utilizate pentru încleierea hîrtiei.

◇◇◇◇ ◇◇◇◇ ◇◇◇◇

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Coalescenţă: efectul parametrilor fizico-chimici. Coalescenţa poate fi aplicată la separarea a două lichide nemiscibile în operaţii cînd aceste lichide sînt trecute prin pompe centrifuge în care se pot forma uşor emulsii stabile. Pentru ilustrarea principiului coalescenţei şi a parametrilor fizico-chimici care influenţează, problema a fost studiată cu privire la: 1) cele două faze lichide înaintea formării emulsiei; 2) emulsia; 3) procesul coalescenţei.

Separarea celor două faze constă în rezultarea a două noi suprafeţe de lichide cu energii libere de suprafaţă caracteristice. Simultan are loc pierdere de energie superficială liberă, corespunzătoare numeric cu tensiunea interfacială între cele două faze. Compararea forţei de coeziune a fiecărei faze cu forţa de adeziune dă indicaţie asupra atracţiei relative între moleculele unei faze şi aceea între moleculele a două faze diferite.

Se indică factorii care contribuie la o bună eficienţă la separarea unor lichide nemiscibile după principiul coalescenţei.

B e l k, T. E. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 10, oct. 1965, p. 72—76.

Barbotarea aerului prin hidrocarburi şi amestecurile lor. A fost studiată fizico-chimia barbotării aerului prin hidrocarburi ($C_{10}-C_{15}$) şi amestecurile lor ($C_{15}H_{32}+C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}+C_{12}H_{26}$ şi $C_{13}H_{28}+C_{12}H_{26}$). S-a constatat că tezele principale ale procesului de barbotare a aerului prin lichidele polare se aplică şi celor nepolare.

Rezistenţa mecanică a peliculelor formate de diverse hidrocarburi creşte cu creşterea lungimii catenei hidrocarbonate; concomitent are loc o mărire apreciabilă a viscozităţii.

În cazul amestecurilor de hidrocarburi, întărirea peliculelor este legată de creşterea rezistenţei straturilor de adsorbţie şi de acţiunea aşa-numitului gradient energetic.

G l e i m, V. G., Aleksandrova, T. A. şi Tereşcenko, S. G. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 23—25.

Schimbul convectiv de materiale cu reacţie chimică eterogenă. S-a studiat schimbul convectiv de materiale cu reacţie chimică eterogenă pornindu-se de la premisele că reacţia chimică a componentelor ce curg laminar pe peretele unui tub are loc într-un sistem izoterm şi că ordinul de reacţie este unu. Ecuaţia diferenţială a procesului a fost rezolvată în parte după metoda Runge-Kutta. Ca urmare s-au putut stabili atît curbele de concentraţie pentru oricare indice Damköhler, precum şi coeficienţii de transfer de materiale şi indicii Sherwood. Ecuaţia diferenţială are o rezolvare specială în domeniul unor valori mici pentru distanţa de perete.

B a u e r, H. şi S c h l ü t e r, H. Chem. Ing. Tech., **37**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 107—1 117.

Aparat automat pentru analiza termică diferenţială a compuşilor organici. Se descrie construcţia unui aparat automat simplu pentru analiza termică diferenţială a substanţelor organice în limitele 20—500°C, domeniul de determinare putînd fi extins şi pentru temperaturi mai joase. Aparatul înregistrează puncte la intervale de 0,3°C, precizia şi continuitatea fiind cu totul satisfăcătoare. Se dau termogramele pentru polietilentereftalat.

H o m o l k a, K. şi S m i l e k, P. Chem. Listy, **89**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 365—1 389.

Căldura cedată şi răcirea cuptoarelor pentru prăjirea piritei. S-au stabilit formulele care arată cantitatea de căldură ce trebuie îndepărtată continuu din cuptoarele pentru prăjirea piritei. Formulele exprimă relaţiile dintre densitatea gazelor de ardere, greutatea specifică, capacitatea calorică şi conţinutul de sulf al piritei şi conţinutul de SO_2 în gazele arse. Pe baza formulelor propuse, care pot fi aplicate atît pentru cuptoare polietajate cît şi pentru cele în pat fluidizat, se calculează cantitatea de căldură ce poate fi recuperată.

Kaderavek, F. Chem. Prúmysl, **15/40**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 653–657.

Posibilitatea folosirii în tehnologia chimică a patului fluidizat încălzit cu curent electric. Se descrie un nou procedeu original de încălzire directă a patului fluidizat cu ajutorul curentului electric, cu care se pot realiza în pat temperaturi ridicate, pînă la 3 000°C. Procedeul, denumit «fluohmic», permite construirea unei mari diversităţi de aparate utilizabile în industrie.
Se dau schemele constructive pentru cîteva aparate de fluidizare încălzite cu curent electric.

Kalinowski, B. şi Wlodarski, R. Przemysl Chem. **44/11**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 601–605.

Echilibrul vapori-lichid al sistemelor binare metiltriclorsilan-dimetildiclorsilan şi fenildiclorsilan-feniltriclorsilan. Una dintre metodele de bază de purificare a unor combinaţii organice ale siliciului, ca dimetildiclorsilanul (DDS) şi feniltriclorsilanul (FTS), de obţinuitele lor ingrediente, metiltriclorsilanul (MTS) şi, respectiv, fenildiclorsilanul (FDS), se bazează pe rectificarea acestor substanţe. În acest scop a fost studiat echilibrul vapori-lichid al acestor amestecuri, analiza amestecurilor efectuîndu-se pe baza metodei măsurării radioactivităţii soluţiilor în care una dintre componente este marcată cu ^{14}C.
Se descriu metodele folosite pentru studiul echilibrului acestor sisteme, aparatura, cît şi sinteza MTS, FDS şi FTS marcaţi cu ^{14}C.
S-a stabilit că pentru intervalul de concentraţii folosite, coeficientul de separare α pentru toate aceste sisteme binare este constant; pentru sistemul FDS+FTS s-a constatat o uşoară abatere de la sistemele ideale.

Efremov, A. A. şi Zelvenski, I. D. J. Prikl. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 513–2 522.

Posibilităţile de utilizare a cuptoarelor cu plasmă în metalurgie. Temperaturile ridicate de peste 5 000°K care pot fi realizate în gaze ionizate (plasmă) şi-au găsit în ultima vreme o serie de aplicaţii în metalurgie. Se dau schemele unor tipuri de cuptoare cu plasmă pentru topirea de metale şi aliaje greu fuzibile, pentru obţinerea unor compuşi speciali (de exemplu nitruri) şi a unor arzătoare cu plasmă pentru tăierea metalelor greu fuzibile şi pentru şprituire cu metale greu fuzibile.

Winterhager, H. şi Hanusch, K. Erzmetall, **18**, nr. 10, oct. 1965, p. 515–522.

Cercetări asupra transportului de căldură în coloane cu umplutură. Au fost efectuate măsurători de transmitere a căldurii pe coloane cu umplutură cu diametrul interior de 50, 70 şi 100 mm, umplutura fiind formată din bile de sticlă cu diametre de 4, 6, 8, şi 10 mm. Profilele de temperatură determinate experimental de-a lungul şi de-a curmezişul axei coloanei au format baza pentru calcularea coeficientului efectiv de conductivitate termică, λe, a miezului umpluturii şi a coeficientului de transfer termic, α_0, lîngă pereţii coloanei. A mai fost studiată amestecarea prin turbulenţă în interstiţiile corpurilor de umplutură, măsurîndu-se difuziunea oxidului de carbon într-o coloană umplută cu bile şi străbătură de un curent de aer. Rezultatele obţinute au fost exprimate prin funcţii exponenţiale. Aceste funcţii sînt valabile şi pentru alte medii de curgere şi corpuri de umplutură din alte materiale.

Seidel, H. P., Chem. Ing. Tech., 37, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 125–1 132.

Asupra mişcării bulelor de gaze în paturi de particule fluidizate în coloane dreptunghiulare. Într-un studiu fotografic şi cinematografic de fluidizare bidimensională, s-a urmărit mişcarea unor bule în paturi granulare în cazul unei fluidizări incipiente într-o coloană cu secţiune dreptunghiulară alungită, folosindu-se ca solid bile mici de sticlă, bucăţi de ceramică sau nisip de granulaţie 0,16 şi 3 mm. În coloană au fost injectaţi vapori de hipoazotidă, pentru a se putea individualiza modalităţile fluxului de gaze; între particulele care alcătuiau patul de bază s-au introdus particule sau straturi de particule înnegrite, pentru a se putea urmări mecanismul fluxului solidului.
Rezultatele experimentale obţinute cu această nouă tehnică au arătat influenţa pe care o are căderea solidului în cavitate asupra mecanismului de ascensiune a bulelor de gaze în paturi la începutul fluidizării, precum şi asupra modalităţilor fluxului de gaze în interiorul şi în jurul bulelor.

Raso, G., Volpicelli, G. şi Maitz, C. Ing. Chim. Ital. **1**, nr. 6, noiemb. – dec. 1965, p. 157–167.

Evaporare extractivă cu amoniac. Evaporarea extractivă este un proces de neechilibru. El permite îndepărtarea unor hidrocarburi nearomatice în concentraţii mici din amestecuri de hidrocarburi cu puncte de fierbere similare. Procesul constă în extragerea hidrocarburilor aromatice cu amoniac anhidru lichid, cînd se obţine o concentraţie de hidrocarburi aromatice în hidrocarburi de peste 85%, separarea straturilor şi evaporarea gradată a amoniacului din extract sub presiune, de la 20 la 60°C, după o slabă diluare cu apă sau etanolamină. Amoniacul antrenează hidrocarburile nearomatice, astfel încît rămîn cele aromatice ca reziduu. Operaţia poate fi aplicată la purificarea benzenului, toluenului, etilbenzenului, xilenilor etc. Procesul este explicat pe baza principiilor sistemelor azeotrope eterogene.

Francis, A. W. Ing. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. **4**, oct. 1965, p. 360–365.

Corelaţie între valorile presiunii de vapori şi căldurii latente. Există numeroase ecuaţii atît pentru calcularea presiunii de vapori cît şi pentru calcularea căldurii latente, care nu întotdeauna s-au dovedit practice. În lucrare se face o comparaţie între unele din cele mai bune ecuaţii cu metoda originală dezvoltată de unul dintre autori.

Othmer, D. F. şi Huang, H. N. Ing. Eng. Chem. (Intern. Edition), **57**, nr. 10, oct. 1965, p. 42–48.

Determinarea suprafeţelor specifice ale unor pulberi prin imersie în azot lichid. Se descrie o aparatură simplă şi principiul determinării suprafeţelor BET ale unor pulberi, metodă a cărei eroare nu depăşeşte $\pm$ 2% în cazul folosirii unor probe de cel puţin 150 m². Metoda se bazează pe măsurarea cantităţii de azot lichid evaporat pe seama degajării căldurii în urma imersiei solidului în azot lichid, care este independentă de natura polară a suprafeţei şi direct proporţională cu suprafaţa specifică a acestuia.
Calorimetrul propriu-zis, construit integral din sticlă, cu legături de cauciuc şi polietilenă, avînd ca piese principale o fiolă detaşabilă în formă cilindrică pentru proba respectivă şi o tijă pentru spargerea fiolei la momentul potrivit, este cufundat într-un vas Dewar umplut cu azot lichid ca şi calorimetrul. Se măsoară cu ajutorul unui gazometru umed cantitatea de azot evaporat din calorimetru înainte de spargerea fiolei cu proba (datorită izolării termice imperfecte) şi cea degajată după imersia solidului în azot lichid (datorită căldurii de imersie).
Suprafaţa specifică a probei se calculează după formula:

$$S \cdot S = \frac{\Delta v \cdot L v \cdot 4{,}184 \cdot 10^3}{22{,}400 \cdot W \cdot H_i}$$

în care:

Δv reprezintă volumul gazului degajat, ml;
L_v — căldura latentă de vaporizare;
W — greutatea probei, g;
H_i — căldura de imersie.

Taylor, J. A. G. Chem. Ind. (London), nr. 49, dec. 1965, p. 2 003–2 004.

Calculul aparatelor de contact cu strat de catalizator fluidizat

Anohin, V. N. Izv. Vîşşih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **8**. nr. 5, noiemb. 1965, p. 876–878.

CHIMIE FIZICĂ

Structura şi proprietăţile termodinamice ale apei. I. Aplicarea modelelor lui Samoilov la calculul energiei libere a apei. Prin metodele teoriei reţelelor lichidelor pentru modelul structurii apei a lui Samoilov s-a obţinut expresia energiei libere a apei plecînd de la următoarele premise: 1) Se ia în consideraţie desfacerea legăturilor de hidrogen între moleculele carcasei asemănătoare gheţei, condiţionată de dezor-

donarea termică orientativă. 2) Dilatarea termică este considerată ca o competiţie între procesele de completare a golurilor interstiţiale şi apariţia locurilor vacante în carcasă. 3) Se presupune că moleculele care intră în golurile interstiţiale sînt capabile să formeze legături de hidrogen cu moleculele marginale; apariţia legăturii de hidrogen între o moleculă a carcasei şi o moleculă din golul interstiţial este însoţită de o deformare a structurii carcasei cu atît mai puţin evidenţiată cu cît carcasa este mai puternic dezagregată.

Gurikov, I. V. J. Strukt. Him., 6, nr. 6, dec. 1965, p. 817–824.

Spectrele în infraroşu ale 2,4-dinitrofenilhidrazonelor. Se descrie o metodă microtehnică de obţinere a spectrelor în infraroşu a 2,4-dinitrofenilhidrazonelor în domeniul de 2,5–15 μ. Cantitatea de substanţă folosită este 5–10 γ.

La discutarea spectrelor obţinute, se insistă asupra benzilor caracteristice şi a deosebirilor constatate la fiecare compus carbonilic. Se indică lungimile de undă la care se absorb diverşii compuşi.

Mehlitz, A. şi Minas, Th. Chemiker Zg., 89, nr. 21, noiemb. 1965, p. 733–738.

Studiul spectroscopic al nitroaminelor aromatice. Pentru compuşii de tip $X-NO_2+\langle\!\bigcirc\!\rangle-NO_2$ este caracteristică prezenţa în domeniul frecvenţei grupei nitro ω_1 a două benzi şi o mare sensibilitate la influenţa mediului (dizolvanţi, temperatură). Redistribuţia intensităţii între componenţe la variaţiile mediului indică că ambele componente se raportează la grupa NO_2. O explicaţie mai verosimilă a acestor particularităţi ale spectrelor este considerată modificarea oscilaţiilor, legată de apropierea frecvenţelor vibraţiilor grupei nitro şi celorlalte vibraţii, din dizolvanţii «activi», capabili a se asocia cu moleculele compuşilor nitroamino (cu participarea consemnată a grupei nitro) cu ambele vibraţii modificate. Frecvenţele oscilaţiilor de valenţă ale grupei nitro în *p*-aminoderivaţii nitrobenzenului sînt cu mult mai joase decît la nitrobenzen şi *p*-alchilderivaţi; în acest caz, grupa amino alchilată influenţează mai puternic frecvenţa grupei nitro decît grupa amino, atît în soluţie cît şi în fază de vapori.

Şorîghin, P. P. şi Lopatin, B. V. J. Fiz. Him., 39, nr. 12, dec. 1965, p. 2 868–2 876.

Influenţa agenţilor de suprafaţă asupra stabilităţii solurilor liofobe. V. Coagularea soluţiei coloidale de sulfură de arsen. S-a studiat efectul unor agenţi de suprafaţă neionici — din seria eterilor alcoolului octadecilic şi a polietilenglicolului — asupra stabilităţii şi coagulării hidrosolului de As_2S_3. Agenţii de suprafaţă sînt practic complet adsorbiţi din soluţie de către particulele coloidale. Efectul lor stabilizator nu este legat direct de formarea miceliilor în soluţiile agenţilor de suprafaţă.

Rezultatele obţinute sînt interpretate pe baza concepţiilor asupra hidrofilizării suprafeţei particulelor coloidale; acest mecanism de stabilizare este confirmat de datele experimentale. S-a emis o ipoteză asupra naturii orientării moleculelor agenţilor de suprafaţă absorbiţi la suprafaţa fazei disperse.

Glazman, I. M. şi Krasnokutskaia, M. E. Kolloidn. J., 27, nr. 6, noiemb. – dec. 1965, p. 815–821.

Influenţa caracteristicilor coloidchimice ale săpunurilor asupra cineticii de polimerizare şi proprietăţilor latexului. S-a studiat influenţa săpunurilor acidului di-*terţ*-butilbenzoic şi a colofoniului disproporţionat asupra vitezei de copolimerizare în emulsie a divinilului cu α-metilstirenul.

Cantitatea de săpun micelar în amestecul de polimerizare determină natura variaţiei tensiunii superficiale a latexului şi valoarea ei. Latexurile obţinute cu săpunuri avînd valori ridicate ale concentraţiei critice micelare posedă particule de dimensiuni mai mari. Latexurile preparate din diferitele săpunuri prezintă un spectru granulometric mai îngust.

Kosmodemianski, L. V., Ferberov, M. I., Lazariant, E. C. Şuşkina, E. N. şi Romanova, R. G. Kolloidn. J. 27, nr. 6, noiemb. – dec. 1965, p. 833–838.

Fracţionarea polimerilor de masă moleculară joasă prin cromatografie de lichid. Se descrie o metodă de cromatografie de lichid pentru fracţionarea polimerilor conţinînd cantităţi neglijabile de polimeri cu masă moleculară de peste 10 000. Proba se dizolvă în ciclohexan şi se trece printr-o coloană umplută cu bucăţele de butil-cauciuc reticulat, îmbibat cu acelaşi dizolvant. Are loc partiţie între ciclohexanul liber şi cel îmbibat în cauciuc. Coeficientul de distribuţie variază cu masa moleculară a probei, tinzînd spre zero pentru polimeri înalţi şi spre unu pentru substanţe cu mase moleculare de acelaşi ordin cu ciclohexanul. Coeficientul de distribuţie al dizolvantului este legat de masa sa moleculară prin teoria Flory-Rehner. Se dau curbe de eluare pentru poliizobutilene şi copolimeri stiren-butadienă.

Brewer, P. I. Polymer, 6, nr. 11, noiemb. 1965, p. 603–613.

Calculul unor constante fizice ale dispersiilor şi amestecurilor reale. Descrierea sistemelor eterogene poate fi subîmpărţită în două cazuri extreme, cu tratare diferită.

La dispersiile în care o fază este dispersată în cealaltă sub formă de particule discrete, se poate aplica cu succes teoria lui Bruggeman. Pentru amestecurile reale, în care fazele sînt geometric echivalente şi distribuite statistic, s-a elaborat o nouă teorie, care include conceptul elementelor de volum echivalente, care conţin un număr definit de celule unitare. Cu ajutorul acestei teorii se pot explica rezultatele experimentale obţinute cu sisteme eterogene foarte diferite, în special modulul dinamic al amestecurilor de cauciuc şi negru de fum, precum şi al grăsimilor în cazul concentraţiilor ridicate de substanţe solide.

Smit, P. P. A. Kolloid. Z., 205, nr. 2, oct. 1965, p. 122–128.

Studii de rezonanţă magnetică nucleară asupra complecşilor de aminopolicarboxilaţi de metal. Efecte structurale asupra labilităţii legăturilor metal-ligand individuale. Spectrul RMN al protonilor ligandului al unui complex de aminocarboxilat de metal poate da informaţii calitative cu privire la labilitatea legăturilor individuale metal-ligand în complex, care sînt greu de obţinut prin alte metode. Sînt discutate şi interpretate labilităţile unor legături metal-ligand individuale în cazul unor complecşi de ioni de metale cu doi liganzi legaţi de acidul (etilendinitrilo)-tetraacetic (EDTA), acidul *meso*- (2,3-butilendinitrilo)-tetraacetic (BDTA) şi acidul *trans*- (1,2-ciclohexilendinitrilo)-tetraacetic (CyDTA). La complecşii de EDTA cu majoritatea ionilor de metale bivalente, legătura metal-azot este mult mai labilă în comparaţie cu legătura metal-azot din complecşii corespunzători de BDTA şi CyDTA. Diferenţele de labilitate sînt atribuite efectelor structurale în ligand. Spectrul RMN al complexului de cobalt (III) cu acidul d,l-(1,2-propilendinitrilo)-tetraacetic (PDTA) confirmă prezenţa numai a unuia dintre cei doi izomeri posibili ai chelatului.

Day, R. J. şi Reilley, C. N. Anal. Chem., 37, nr. 10, oct. 1965, p. 1 326 – 1 333.

Dependenţa potenţialului zeta de concentraţiile echicuagulante ale unor contraioni adăugaţi pentru unele sisteme de sol hidrofob. Măsurarea potenţialului zeta a particulelor coloidale pe baza ecuaţiei Helmholtz-Smoluchowski nu dă o valoare constantă în cazul unui sol particular, în prezenţa diferitilor electroliţi de concentraţii variabile. Aceste devieri au fost atribuite diferitor factori, ca: efectul relaxării, efectul conductibilităţii la suprafaţă şi efectul electroviscos. Se propune o ecuaţie de forma $\zeta_a = A + B \log c_i$, care leagă dependenţa potenţialului zeta (ζ_a) măsurat de concentraţiile echicuagulante ale contraionilor adăugaţi c_i, ţinînd seama de efectul conductibilităţii la suprafaţă. S-a găsit că există o limită a concentraţiei contraionilor adăugaţi peste care efectul conductibilităţii la suprafaţă dispare.

Kundu, N. şi Moulik, S. P. J. Indian Chem. Soc., 42, nr. 10, oct. 1965, p. 705–711.

Proprietăţile termodinamice ale soluţiei solide MnO–FeO

Takenov, T. D., Balakirev, V. F. şi Ciufarov, G. I. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 165, nr. 6, dec. 1965, p. 1 325–1 328.

Studiu asupra creşterii particulelor în sol şi hidrogel de silice ca factor determinant al structurii finale a gelului de silice

Otouma, H. şi Ukihashi, H. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, nr. 10, oct. 1965, p. 1 634–1 637.

CATALIZĂ

Influenţa adaosurilor asupra catalizatorilor oxidici. XVII. Activitatea şi selectivitatea catalizatorilor micşti de oxid de ceriu-oxid de lantan la descompunerea izopropanului. Se discută proprietăţile catalitice ale CeO_2, La_2O_3 şi ale amestecurilor lor la deshidratarea şi dehidrogenarea concomitentă a izopropanului, studiată cu ajutorul metodei dinamice. Reacţiile au fost caracterizate prin activitate, energie de activare şi factor de frecvenţă.
Rezultatele se apreciază şi se interpretează pe baza teoriei multipleţilor a lui Balandin şi ţinînd seamă de proprietăţile semiconductoare ale catalizatorilor. Se discută mecanismul de reacţie propus, care a fost confirmat de datele din literatura de specialitate.

Yüo Wu şi Rienäcker, G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 340, nr. 1–2, noiemb. 1965, p. 97–109.

Noi catalizatori eterogeni pentru polimerizarea etileniminei. Catalizatorii folosiţi pînă în prezent pentru reacţia de polimerizare a etileniminei: $FeCl_3$, $AlCl_3$ şi BF_3, nu au dat rezultate satisfăcătoare.
Studiindu-se proprietăţile catalitice pentru această reacţie de polimerizare a unui număr mare de oxizi ai unor metale tranziţionale şi netranziţionale, s-au obţinut rezultate bune numai cu trei dintre aceştia: MoO_3, Al_2O_3 şi un alumosilicat. Polimerul obţinut în prezenţa oxidului de molibden este de culoare galben-deschis avînd masa moleculară 1 820, iar cel obţinut pe ceilalţi doi catalizatori este incolor şi are masa moleculară 1 620. Primul polimer se dizolvă încet în apă, etanol şi metanol, iar ceilalţi doi repede, prin gonflare. Toate polietileniminele obţinute sînt insolubile în benzen, *n*-heptan, dioxan, tetraclorură de carbon, cloroform şi eter etilic. Viteza medie de polimerizare pe MoO_3 (41,8 mM/m². h) este cu mult mai mare decît pe ceilalţi catalizatori şi are un pronunţat caracter autocatalitic. Un oarecare grad de cristalinitate s-a putut observa numai la polimerii obţinuţi pe Al_2O_3 şi pe alumosilicat. Mecanismul după care au loc aceste polimerizări este în curs de a fi lămurit.

Bartan, O. O. şi Krîlov, O. V. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 053–2 054.

Hidroliza anhidridelor carboxilice. VI. Hidroliza acidă a anhidridelor ciclice

Bunton, C. A., Fendler, J. H., Fuller, N. A., Perry, S. şi Rocek, J. J. Chem. Soc., noiemb. 1965, p. 6 174–6 180.

Aluminiu: catalizator şi suport. XXIV. Mecanismul aromatizării alcanilor în prezenţa catalizatorilor alumină-oxid de carbon

Pines, H. şi Goetschel, C. T. J. Org. Chem., 30, nr. 10, oct. 1965, p. 3 530–3 536.

CINETICĂ

Polimerizarea vinilică. XCI. Polimerizarea stirenului iniţiată de peroxid de nichel. Se studiază cinetica polimerizării radicalice a stirenului iniţiată de peroxid de nichel ca iniţiator solid (obţinut prin oxidarea sulfatului de nichel cu hipoclorit; conţinut în oxigen activ 1,50–3,90%, suprafaţa specifică 40–180 m²/g). Viteza de polimerizare se exprimă prin relaţia:

$$v = k[\text{peroxid de nichel}]^{1/2}[\text{stiren}]^{3/2}$$

care se explică printr-o iniţiere prin reacţie monomer-peroxid şi o terminare printr-un mecanism bimolecular obişnuit. Se obţine polistiren cu o fracţiune (10–60%) insolubilă în metiletilcetonă, cu caracter izotactic, a cărei cantitate creşte cu scăderea temperaturii. Formarea sa s-ar datora adsorbţiei stereospecifice a monomerului pe peroxidul solid.

Nakata, T., Otsu, T. şi Imoto, M. J. Polymer Sci. A3, nr. 10, oct. 1965, p. 3 383–3 397.

Cinetica extracţiei acidului clorhidric cu tributilfosfat. Extracţia acidului clorhidric cu tributilfosfat se desfăşoară după o cinetică de ordinul 3, în intervalul 2–7 mol/l HCl, 1,2–3 mol/l tributilfosfat, ordinul faţă de acid fiind 2. La o concentraţie a acidului clorhidric în fază apoasă de pînă la 3,89 mol/l, viteza de extracţie este practic independentă de temperatură; dependenţa apare brusc la concentraţii ale acidului clorhidric de 3,97 mol/l şi rămîne invariabilă la o creştere ulterioară a concentraţiei acidului. Clorurile metalelor alcaline prezente în apă măresc numai constanta vitezei, fără a varia caracterul acestei dependenţe. Se propune un mecanism de reacţie ion-dipol.

Nikolaev, A. V. şi Iurtov, A. I. J. Fiz. Him., 39, nr. 12, dec. 1965, p. 2 918–2 923.

Cinetica reacţiei de transformare a dicobaltoctacarbonilului în hidrocarbonilul de cobalt în fază lichidă. Catalizatorul reacţiei de hidroformilare a olefinelor, hidrocarbonilul de cobalt, se formează chiar în mediul de reacţie în prezenţa amestecului de oxid de carbon şi hidrogen, la presiune şi temperatură ridicată, din dicobaltoctacarbonil. Cu toate că în ultimii ani au apărut o serie de lucrări în legătură cu cinetica acestei reacţii, date asupra valorilor constantelor de viteză în raport cu temperatura de reacţie lipsesc.
Folosindu-se o aparatură simplă care permite luarea de probe periodice din vasul de presiune în care are loc transformarea dicobaltoctacarbonilului şi analizînd hidrocarbonilul de cobalt prin metoda titrării cu albastru de metilen, s-au determinat următoarele valori pentru constantele de viteză ale reacţiei la diferite temperaturi: la 70°C — 0,003, la 90°C — 0,028, la 100°C — 0,056, iar la 110°C — 0,15 min^{-1}. Reacţia este de ordinul 1, energia ei de activare fiind de 25,7 kcal/mol.
În această serie de experienţe concentraţia iniţială a dicobaltoctacarbonilului în mediul de reacţie (dizolvant-toluen) era de 0,2%, presiunea 100 atm, iar concentraţia oxidului de carbon şi a hidrogenului în amestecul de gaze — 52 şi 42%.

Gankin, V. I., Krinkin, D. P. şi Rudkovski, D. M. J. Obsc. Him., 35, nr. 12, dec. 1965, p. 2 127–2 130.

Cinetica oxidării catalitice a metanului pe oxid de cobalt. Oxidul de cobalt, Co_3O_4, prezintă o activitate catalitică deosebită pentru o serie de reacţii, cum ar fi oxidarea hidrogenului la apă, la 300°C, oxidarea amoniacului pînă la azot şi oxizii acestuia, oxidarea oxidului de carbon, schimbul izotopic al oxigenului şi reacţia de oxidare a metanului la bioxid de carbon şi apă.
Se descriu metoda de obţinere a oxidului de cobalt, Co_3O_4, şi caracteristicile acestuia şi se studiază cinetica ultimei reacţii amintite, care prezintă un deosebit interes teoretic ca reacţie test în care apar un număr mic de produse şi un interes practic pentru eliminarea vaporilor de hidrocarburi din atmosferă. Pentru determinarea ordinului de reacţie s-au folosit metoda vitezelor iniţiale şi un microreactor diferenţial. S-a stabilit că ordinul de reacţie în raport cu metanul este foarte apropiat de 1, la toate temperaturile, în timp ce acela în raport cu oxigenul este apropiat de 0,2. Dacă ordinul de reacţie în raport cu apa este negativ (—0,2), cel în raport cu bioxidul de carbon este 0.
Pentru intervalul de temperatură 350–450°C, energia de activare se ridică la 17,5 kcal/mol.

Germain, J. E., Spender, P. şi Beaufils, J. P. Bull. Soc. Chim. France, nr. 11, noiemb. 1965, p. 3 158–3 162.

Studii cinetice asupra oxidării amoniacului în unde de şoc. I. Mecanismul de reacţie pentru perioada de inducţie. Pentru studierea mecanismului oxidării amoniacului la temperatură înaltă, au fost efectuate experienţe la temperaturi cuprinse între 1 550 şi 2 300°K, folosind tehnica tubului de şoc combinată cu metoda spectroscopică.
Măsurătorile perioadelor de inducţie pentru apariţia radicalilor OH au arătat că ele sînt dependente de concentraţia oxigenului şi că energia de activare necesară este 42,5±1,2 kcal/mol.
Pe cale spectroscopică au fost identificaţi intermediarii reacţiei, radicalii NH, NO şi NH_2, cărora li s-au determinat relaţiile de timp între apariţia şi acumularea lor.
Următorul mecanism:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NH + HO_2$$
$$NH + O_2 \rightarrow NO + OH$$
$$OH + NH_3 \rightarrow NH_2 + H_2O$$
$$HO_2 \rightarrow OH + O$$
$$O + NH_2 \rightarrow OH + NH_2$$

a fost stabilit ca fiind etapă determinantă în perioada de inducţie a oxidării amoniacului la temperatură ridicată.

Takeyama, T. şi Miyama, H. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, nr. 10, oct. 1965, p. 1 670–1 674.

Unele particularităţi ale cineticii de polimerizare a aldehidei formice în prezenţă de dietilaminoetanol. A fost studiată cinetica de polimerizare a aldehidei formice în soluţie concentrată de toluen în prezenţă de dietil-

aminoetanol, urmărindu-se totodată variația masei moleculare a poliformaldehidei în timpul procesului de polimerizare. Studiul cinetic al acestei reacții a fost efectuat cu ajutorul metodei dilatometrice, iar masele moleculare ale polimerilor au fost calculate pe baza valorilor viscozităților intrinsece în soluție de dimetilformamidă.
Ordinul de reacție în prezența acestui catalizator este peste 3, în timp ce în raport cu concentrația catalizatorului el devine egal cu 1.
S-a stabilit o dependență neobișnuită a masei moleculare a poliformaldehidei față de randamentul în polimer, valoarea maximă a acesteia corespunzînd unor randamente de aproximativ 10%. În cazul unor randamente de 20%, masa moleculară a polimerului este independentă de concentrația catalizatorului.

Șaghinian, A. A., Minin, V. A., Kedrina, N. F. și Enikolopian, N. S. Vîsokomolekul Soedin, **7**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 872–1 876.

Influența profilului de viteză asupra gradului de conversie în reactoare tubulare. IV.

Gianetto, A. și Berbotto, G. Ing. Chim. Ital., **1**, nr. 6, noiemb. – dec. 1965, p. 174–176.

Studiul cinetic al izomerizării *n*-butenelor în prezență de acid bromhidric

Maccoll, A. și Ross, R. A. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 22, noiemb. 1965, p. 4 997–5 001.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacțiile bioxidului de germaniu cu soluții apoase de acizi și baze. S-a studiat solubilitatea GeO_2 în acid acetic și în soluții de hidroxizi alcalini și de amoniu. Determinîndu-se vitezele de dizolvare a GeO_2 în apă și într-o serie de acizi și baze, s-a constatat că, în soluții de concentrații mai ridicate, vitezele de dizolvare sînt practic independente de concentrația soluțiilor și de natura acestora.
Pentru GeO_2 obținut din topitură, viteza de dizolvare este de $1{,}9.10^{-7}$ moli/cm².s, iar pentru GeO_2 hexagonal, ea este 2.10^{-9} moli/cm².s.

Kniazev, E. A., Kakovski, I. A. și Holmanskih, I. B. J. Neorgan, Him., **10**, nr. 12, dec. 1965, p. 2 698–2 705.

Formarea unui complex între nichel (II) și acidul tiomalic. Au fost efectuate studii spectrofotometrice și polarografice asupra formării unui complex între nichel (II) și acidul tiomalic, un ligand polifuncțional cu o grupă sulfhidril activă. Raportul metal : ligand în acest complex este 1 : 3. Complexul este de culoare violetă și este stabil într-un domeniu larg de *p*H (6,5–12,4). Valoarea constantei de stabilitate, log*K*, determinată spectrofotometric și polarografic, este $9{,}60 \pm 0{,}25$, respectiv $10{,}2 \pm 0{,}2$, iar valoarea corespunzătoare a energiei libere de formare, ΔF^0, este $-13{,}3 \pm 0{,}3$, respectiv $-14{,}1 \pm 0{,}2$ kcal la 30°C.

Nigam, H. L., Kapoor, R. C., Kapoor, U. și Srivastava, S. C. Indian J. Chem., **3**, nr. 10, oct. 1965, p. 443–445.

Procese hidrotermale. VI. Sinteze de sulfuri și sulfosăruri din oxizi de metale sau de nemetale prin acțiunea sulfului, apei și amoniacului. În continuarea cercetărilor asupra proceselor hidrotermale de sulfurare a oxizilor de metale sau de nemetale: $4\,Me^{II}O + 4S \rightarrow 3Me^{II}S + MeSO_4$, s-a studiat sulfurarea hidrotermală a ZnO, CdO și Bi_2O_3 cu privire la introducerea amoniacului ca agent bazic capabil să fixeze aciditatea sulfurică care se produce. Prin folosirea amoniacului, procesul devine mai simplu și mai economic, chiar atunci cînd se urmărește obținerea unor sulfuri și sulfosăruri de puritate mare. Viteza procesului crește în general.

Cambi, L. și Elli, M. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 11, noiemb. 1965. p. 1 196–1 200.

Obținerea hidrurilor metalelor tranziționale din grupele IV și V ale sistemului periodic. Prin hidrogenarea directă la temperaturi ridicate a titanului, zirconiului, niobiului, vanadiului și tantalului se obțin hidrurile acestora. Studiindu-se condițiile optime de efectuare a acestor reacții, s-a stabilit că, în cazul titanului, echilibrul se atinge la 300°C și la o presiune de hidrogen de 760 mm col. Hg, după 10 min, iar la 400°C practic imediat. Pentru niobiu este caracteristică o absorbție puternică a hidrogenului în primele 30 min, pentru ca ulterior acesta să fie parțial desorbit. O absorbție maximă a hidrogenului în cazul vanadiului se înregistrează la 800°C. Compoziția hidrurilor obținute este diferită, hidrura de zirconiu, ZrH_2, caracterizîndu-se prin cantitatea maximă de hidrogen, iar cea de niobiu, NbH, prin cantitatea minimă. Raportul dintre metal și hidrogen pentru celelalte hidruri corespunde formulelor: $TiH_{1,93}$, $VH_{0,915}$, $TaH_{0,69}$. Compoziția diferită a acestor hidruri se explică prin gradul diferit de saturare cu electroni a orbitalilor *d* ai atomilor acestor metale tranziționale. Analiza cantitativă a hidrogenului din aceste hidruri se bazează pe arderea hidrurii respective în amestec cu SiO_2 (pentru preîntîmpinarea unei arderi explozive) în curent de oxigen.

Antonova, M. M. și Samsonov, G. V. J. Prikl. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 393–2 397.

Structura și proprietățile complecșilor tetraclorurii de titan cu compuși organici cu sulf

Harlamova, E. N. și Gurianova, E. N. J. Strukt. Him., **6**, dec. 1965, p. 859–865.

Chimia structurală a fosfaților anorganici condensați

Thilo, E. Angew. Chem, **77**, nr. 23, dec. 1965, p. 1 056–1 065.

SUBSTANȚE PURE — SEMICONDUCTOARE

Proprietățile electrice și optice ale monocristalelor de fluorură de cadmiu dotate cu pămînturi rare. Recent s-a stabilit că monocristalele de fluorură de cadmiu, dotate cu unele pămînturi rare sau ytriu, capătă o conductibilitate electronică după ce au fost tratate cu vapori de cadmiu la temperaturi ridicate. Astfel, cristale de CdF_2 dotate cu Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y și Sc manifestă conductibilitate de tip *n*. Cristalele conductoare prezintă o rezistivitate la temperatura ambiantă de circa 1 ohm. cm, o concentrație electronică de circa $10^{18}e^-/cm^3$ și o mobilitate de circa 10 cm²/V.s. În general, cristalele prezintă fosforescență și termoluminiscență.

Weller, P. F. Inorg. Chem., **4**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 545–1 551.

Studiul transformărilor de fază în $PbZrO_3$. Zirconatul de plumb de înaltă puritate s-a preparat din ZrO_2 și PbO pure, prin sinterizare timp de 2 ore la 800°C. Studiul probelor policristaline de $PbZrO_3$ a arătat că faza feroelectrică este stabilă între 226 și 236°C. Studiind stabilitatea fazei feroelectrice, s-a stabilit că în urma impurificării (pînă la 0,05% greutate) cu calciu a $PbZrO_3$ faza feroelectrică tinde să dispară.

Tennery, J. V. J Electrochem. Soc., **112**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 117–1 120.

Precizia determinării coeficientului de absorbție al semiconductoarelor. S-au studiat erorile determinării coeficientului de absorbție al semiconductoarelor, la care coeficientul de refracție se găsește în domeniul 0,2–0,5. S-au analizat două metode de măsurare: prin transmisie și prin refracție (fotoelectric și fotografic), fără a se ține seama de influența funcției de aparat a dispozitivelor spectrale (fante înguste). Pentru metoda fotoelectrică de măsurare a transmisiei și refracției s-a studiat caracterul variației mărimii erorii de determinare a coeficientului de absorbție și a dependenței precizia diferită de determinare și de mărimea coeficientului de refracție. În cazul metodei fotografice, precizia determinării este insuficientă pentru a determina coeficientul de absorbție. Metoda fotografică este aplicabilă cînd spectrul de absorbție constă din benzi relativ înguste.

Kurik, M. V. Opt. Spektroskopiia, **6**, nr. 6, dec. 1965, p. 964–967.

Unele caracteristici ale recristalizării zonare a aluminiului. Recristalizarea zonară a aluminiului și a altor metale caracterizate printr-o bună conductibilitate termică este legată de anumite dificultăți care se datoresc condițiilor de transfer termic de la zona topită și de la dispozitivul de încălzire de-a lungul barei. Lungimea zonei topite variază în mod complex, simultan avînd loc o variație a vitezei de deplasare a frontului de cristalizare și a frontului de topire. Aceasta duce la o formă caracteristică a curbelor de cristalizare

care se abate de la cea calculată şi care exprimă o micşorare a eficacităţii purificării. Se arată unele posibilităţi de îmbunătăţire a procesului.

Vigdorovici, V. N. şi Cernomozdin, I. F. Izv. Vîşşih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetn. Met., nr. 5, 1965, p. 95–100.

Structura aliajelor semiconductoare $CuGaTe_2$-Ga_2Te_3. Studiul structurii aliajelor în sistemul $CuGaTe_2Ga_2Te_3$ prezintă interes pentru lămurirea regulilor de interacţiune a compuşilor cu defecte cu cei fără defecte. Ambele componente ale sistemului se caracterizează printr-un tip de legătură predominant covalentă.
Studiul structurii acestor aliaje a fost efectuat prin analize roentgenografice şi microstructurale. S-a construit diagrama de stare a sistemului şi s-a explicat natura domeniului bifazic în sistemul cercetat.
De asemenea a fost apreciată valoarea golurilor cationice în aliajele cu reţea cristalină sferolitică. S-a constatat că mărimea razei tetraedrice covalente efective a acestor goluri este constantă şi mai mică decît razele covalente ale cationilor cupru şi galiu.

Palatnik, L. S. şi Belova, E. K. Kristallografiia, 10, nr. 6, noiemb. – dec. 1965, p. 858–861.

Metodele de detectare a impurităţilor în monocristalele de germaniu

Milvidski, M. G., Berkova, A. V. şi Bolşeva, I. N. Neorgan. Materiali, 1, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 858–1 862.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tendinţe de dezvoltare a producţiei de SiC şi rolul particular al adaosului de NaCl. După ce sînt descrise însemnătatea şi posibilităţile de utilizare a carburii de siliciu, sînt prezentate diferitele procedee tehnologice de fabricare şi tipurile de cuptoare întrebuinţate. Pe baza lucrărilor publicate, precum şi a cercetărilor efectuate în laborator şi într-un cuptor industrial asupra prăjirii clorurante a impurităţilor, s-a dovedit că clorura de sodiu nu are acţiune de purificare la obţinerea carburii de siliciu.

Mehrwald, K. H. Chem. Tech. (Berlin), 17, nr. 12, dec. 1965, p. 711–715.

Obţinerea pămînturilor rare din apatită de Kola

Richter, H. şi Krause, A. Chem. Tech. (Berlin), 17, nr. 12, dec. 1965, p. 707–710.

Hipofosfiţii, obţinere şi utilizări

Svehla, P. Chem. Prûmysl, 15/40, nr. 11, noiemb. 1965, p. 668–670.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Cauza autoîncălzirii îngrăşămintelor complexe N-P-K conţinînd azotaţi. La stocarea în vrac a îngrăşămintelor granulate, cauza principală a autoîncălzirii este atacul substanţelor organice conţinute în îngrăşămînt de către azotaţi. Se descriu metode pentru distrugerea sau modificarea substanţelor organice din superfosfaţi înainte de fabricarea îngrăşămintelor complexe granulate. Oxidarea substanţelor organice de către azotaţi poate fi inhibată de substanţe ce pot reacţiona cu acidul azotos, în special ureea. Mici cantităţi de uree reduc în plus degajarea de gaze azotoase din îngrăşăminte N-P-K şi permit depozitarea lor în saci de hîrtie cu pereţi multipli.
În anumite condiţii, reacţia interionică între KCl şi o soluţie solidă NH_4NO_3–KNO_3 poate provoca ridicarea temperaturii, fapt ce se poate controla prin reducerea nivelului de apă în îngrăşămîntul granulat.

Barclay, K. S., Crewe, J. M., Dawson, J. B. şi Thatcher, K. F. J. Appl. Chem., 15, nr. 11, noiemb. 1965, p. 531–540.

Îngrăşămintele şi recoltele. Se prezintă date asupra producţiei mondiale de îngrăşăminte minerale şi date statistice asupra consumului de îngrăşăminte şi creşterea producţiei pe hectar într-o serie de ţări europene. Se dau exemple relativ la modificările chimice ale proteinelor din cereale în urma folosirii îngrăşămintelor. Sînt tratate unele probleme tehnice legate de folosirea concomitentă a îngrăşămintelor minerale şi organice.

Litynski, T. Przemysl Chem., 44, nr. 12, dec. 1965, p. 649–652.

ELECTROCHIMIE

Capacităţile de adsorbţie ale electrozilor de rodiu şi de rubidiu faţă de electrolit. S-au determinat capacităţile de adsorbţie ale electrozilor de rodiu şi de rubidiu faţă de electrolit în funcţie de potenţial. S-a pus în evidenţă rolul stratului ionic dublu şi cel al gazelor adsorbite asupra formării saltului de potenţial la limita de separaţie metal/soluţie. În cazul platinei, în domeniul potenţialelor stratului dublu, suprafaţa este total degazificată, în timp ce pe rodiu există o cantitate mică de gaze adsorbite, iar pe ruteniu — o cantitate considerabilă, legătura atomilor gazelor cu metalul avînd un caracter de dipol.

Homcenko, G. P., Lunev, A. F. şi Bogdanovskaia, K. N. Elektrohimiia, 1, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 352–1 355.

Contribuţii la chimia fosforului. XXIV. Cercetări electrolitice asupra acizilor fosforici în soluţie apoasă. A fost studiată comportarea soluţiilor apoase ale acizilor mono- şi difosforici şi a sărurilor lor de sodiu la electroliza pe electrozi din diverse materiale (plumb, zinc, nichel, fier şi mercur).
S-a constatat că toţi acizii fosforului cu grad de oxidare sub +5 se pot oxida anodic. Acizii fosforului cu grad de oxidare 1 şi 3 furnizează fosfine pe electrozi de mercur şi plumb. Pe electrozi de fier şi plumb are loc separarea catodică a aliajelor *Me*-P.
S-au efectuat şi o serie de încercări orientative de electroliză a acizilor fosforici în medii neapoase (glicerină).

Bandler, M. şi Schellenberg, D. Z. Anorg. Allgem. Chem., 340, nr. 3–4, noiemb. 1965, p. 113–125.

Unele caracteristici ale procesului de depunere electrolitică a argintului pe platină. Argintarea electrolitică a platinei prezintă interes practic, platina argintată fiind folosită drept electrod în polarografie şi în alte scopuri. Cercetările au arătat că cele mai bune depuneri se obţin prin suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu, în următoarele condiţii: compoziţia electrolitului: Ag — 0,25 *n*, NaCN — 0,5 *n*, Na_2CO_3 — 0,5 *n*, densitatea de curent catodic $\leqslant$ 1,5 A/dm^2, temperatura 20–25°C, regimul de suprapunere al curentului alternativ peste cel continuu: $i_{alt}/i_{cont} = 10 - 15$ în primele 10 s ale electrolizei şi $i_{alt} = i_{cont} = 2{,}0–2{,}5$ în restul perioadei de depunere.

Neceaev, E. A., Bek, P. I. şi Kudriavţev, N. T. Elektrohimiia, 1, nr. 12, dec. 1965, p. 1 458–1 461.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Fluorura de litiu — o componentă obligatorie în electrolitul băilor de aluminiu. S-a cercetat efectul adaosurilor de fluorură de litiu asupra îmbunătăţirii băilor pentru electroliza aluminiului care conţin criolită, oxid de aluminiu şi fluorură de aluminiu. Fluorura de litiu, care prezintă o conductibilitate electrică ridicată (9,2 ohm^{-1}.cm^{-1}), are un efect favorabil asupra conductibilităţii electrolitului din băile de aluminiu numai atunci cînd este adăugată simultan cu alte săruri care măresc conductibilitatea electrică, ca: clorură de magneziu, fluorură de bariu şi clorură de sodiu.

Vahobov, A. V. Ţvetn. Metalli, 38, nr. 12 ,dec. 1965, p. 56–57.

Posibilităţile de utilizare a pulberii de nichel obţinute electrolitic în pilele de combustie cu electrod gazos. S-au comparat caracteristicile pulberii de nichel obţinute prin procedee chimice şi electrochimice, în pilele de combustie cu electrod gazos. S-a stabilit că pulberea de nichel obţinută electrolitic nu este inferioară nichelului carbonilic şi că pentru confecţionarea electrozilor din nichel electrolitic poate fi aplicată tehnologia pusă la punct pentru pulberea de nichel carbonilic.

Przytuski, J. şi Palige, J. Przemysl Chem., 44, nr. 12, dec. 1965, p. 679–680.

Absorbția seleniului din soluții de carbonat de sodiu și din soluții sulfurice

Timofeeva, V. K. și Jarova, S. P. Țvetn. Metalli, **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 93–96.

RADIOCHIMIE

Progrese recente în analiza prin radioactivare; trecerea în revistă a îmbunătățirilor în tehnica analitică. Se descriu diferitele aspecte ale analizei prin activare, punîndu-se în evidență progresele realizate în manipularea probelor, manipulările înainte de iradiere, treapta de activare (iradierea în reactoare nucleare, generatoare de neutroni rapizi și surse izotopice de neutroni, activare cu fotoni γ, activare cu particule încărcate), tehnica separărilor radiochimice (automatizarea separărilor, secvențe de separare), măsurători de radioactivitate (γ-spectroscopie cu scintilație, contoare β, contoare de neutroni, detectoare cu semiconductoare) și sisteme automate de analiză prin activare.

Girardi, F. Talanta, **12**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 019–1 041.

Reticularea radiativă a Nylonului-66 și a polivinil alcoolului

Bernstein, B. O., Odian, G., Orban, G. și Tirelli, S. J. Polymer Sci. A3, nr. 10, oct. 1965, p. 3 405–3 412.

CHIMIE ORGANICĂ

Perfluoralchilderivați ai azotului. VXII. Reacția *N*-brombistrifluormetilaminei cu olefine. *N*-Brombistrifluormetilamina reacționează cu tetrafluoretilena, trifluoretilena, fluorura de viniliden, 1,2-difluoretilena, etilena, hexafluorpropilena, clortrifluoretilena, 1,2-diclordifluoretilena în condiții blînde (25–100°C) pentru a da aducți 1:1 cu randament de pînă la 96%. Grupa $(CF_3)_2N$ se leagă de grupa CF_2 a clortrifluoretilenei sau hexafluorpropilenei și numai de grupa CH_2 a 1,1-difluoretilenei, în timp ce trifluoretilena dă un amestec de izomeri. Hexafluorciclobutena și octafluor-2-butena cer condiții mai severe și dau dibromolefina și hidrazina tetrakisfluormetilsubstituită.

Haszeldine, R. N. și Tipping, A. E. J. Chem. Soc., noiemb. 1965 p. 6 141–6 149.

Unele reacții ale *terț*.-nitrozoperfluorizobutanului. A fost studiat efectul grupelor perfluoralchilice asupra reactivității compușilor organici fluorurați pe exemplul *terț*.-nitrozoperfluorizobutanului, $(CF_3)_3C-NO$.

Spre deosebire de *terț*.-nitrozoizobutanul, $(CH_3)_3C-NO$, care nu reacționează cu hidrocarburile dienice, *terț*.-nitrozoperfluorizobutanul, $(CF_3)_3C-NO$, reacționează ușor cu butadiena, izoprenul și 2,3-dimetilbutadiena-1,3, conform schemei de sinteză dien. Inerția $(CH_3)_3C-NO$ este explicată prin efectul inductiv pozitiv al grupei *terț*.-butilice care micșorează sarcina parțial pozitivă a azotului, în timp ce grupa *terț*.-perfluorbutilică electronegativă acționează în sens contrar.

S-a studiat, de asemenea, reacția $(CF_3)_3C-NO$ cu compușii Grignard, care permite obținerea hidroxilaminelor cu un radical *terț*.-perfluorbutilic.

Ghevorkian, A. A., Diatkin, B. L. și Knunianț, I. L. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 6, noiemb.–dec. 1965, p. 707–708.

Efectul dizolvanților asupra reacțiilor compușilor organometalici. III. Acțiunea halogenurilor de alchil asupra compușilor organomagnezieni nesolvatați. Descompunerea termică a iodurii de butilmagneziu nesolvatate în cumen și decan (140–150°C) duce la formarea de 83–92% butenă, cu cantități minime de dicumen (< 1%), indicînd că în proces nu se formează radicali liberi. În prezența halogenurilor de alchil, la aceleași temperaturi, compușii organomagnezieni se descompun rapid, dînd un amestec complex de hidrocarburi și dicumen (dacă reacția se efectuează în cumen). Hidrocarburile formate provin din grupările alchil ale halogenurii și ale compusului organomagnezian, ambele componente participînd la formarea de radicali liberi. În mod asemănător decurge și reacția Wurtz.

Desfășurarea reacțiilor după mecanism heterolitic sau prin radicali liberi a reacțiilor Wurtz și de schimb depinde de capacitatea de complexare a mediului.

Zakharkin, L. I., Okhlobystin, O. Y. și Strunin, B. N. J. Organometal. Chem., **4**, nr. 5, noiemb. 1965, p. 349–354.

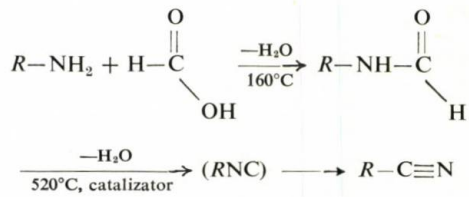
Dehidrohalogenarea 1,1,1-trihaloetanilor. Oxizi metalici (NiO, Fe_2O_3, ZnO) și metale (Hg) dehidrohalogenează 1,1,1-trihaloetani sub 400°C, cu randamente și conversii bune. Reacția este selectivă, 1,1,1-difluorcloretanul dînd la 400°C fluorură de viniliden cu conversie de 96–99,4%, ca și 1,1,1-trifluoretanul, la aceeași temperatură, în timp ce la 300°C dehidrofluorurarea este sub 0,1%. Cu Al_2O_3 și SiO_2 se realizează dehidrofluorurarea, cu o redusă dehidroclorurare. Amestecul Al_2O_3–SiO_2 (87,3% g SiO_2) dă la 300°C 63% dehidrofluorurare, iar la 400°C, 78,6% dehidroclorurare, o dependență asemănătoare observîndu-se la TiO_2. În condiții similare NaOH sau KOH topit dă sub 1% dehidrohalogenare.

Walker, F. H. și Pavlath, A. E. J. Org. Chem., **30**, nr. 10, oct. 1965, p. 3 284–3 285.

Sinteza și proprietățile hidroperoxidului de alil. Din clorura de alilzinc (din clorură de alilmagneziu și $ZnCl_2$), saturată la −78°C în eter, oxigen și hidroliză cu HCl 2*n* rezultă hidroperoxidul de alil, care se poate izola prin extracție cu NaOH 2*n* și îndepărtarea eterului. Produsul este stabil la 0°C și nu se descompune la această temperatură în KOH sau H_2SO_4 2*n*; este sensibil la flacără (detonînd). Se presupune că acest hidroperoxid apare ca intermediar la oxidarea propilenei la acroleină.

Seyfarth, H. E., Henkel, J. și Rieche, A. Angew. Chem., **77**, nr. 23, dec. 1965, p. 1 078.

Obținerea nitrililor din *N*-formilamine. După o scurtă prezentare a principalelor procedee cunoscute de obținere a nitrililor, se descrie o metodă de preparare a nitrililor cu ajutorul *N*-formilaminei. (*N*-Formilamina a fost sintetizată prin tratarea aminei cu acid formic la temperatură ridicată și presiune normală.) Metoda, care poate fi ilustrată prin următoarea schemă de reacție:



a fost aplicată cu succes la obținerea nitrililor din seria aromatică, alifatică și cicloalifatică.

Se prezintă schema tehnologică și parametrii principali ai procesului.

Becke, F., Gnad, J., Hagen, H., Mutz, G. și Swoboda, O. Chemiker-Zg, **89**, nr. 23, dec. 1965, p. 807–809.

Sinteza și proprietățile hidroperoxidului de alil. Hidroperoxidul de alil a fost sintetizat din clorura de alilzinc prin peroxigenarea acesteia la −75°C. Compusul organic al zincului a fost obținut din clorura de alilmagneziu și clorura de zinc în mediu de eter etilic la 20°C, la un raport molar de 1:1. Prin hidroliza cu acid clorhidric 2 *n* se pune în libertate hidroperoxidul de alil care rămîne în stratul eteric, randamentul acestei sinteze fiind de aproximativ 50%. Extracția cu hidroxid de sodiu 2 *n* și îndepărtarea eterului prin distilare duc la un produs cu o puritate de 98%, a cărui analiză s-a efectuat prin titrare iodometrică.

Prin reducerea hidroperoxidului de alil cu Na_2SO_3 se obține cantitativ alcoolul alilic, iar cu 2-etoxi-1-metil-6,8-dinitro-1,2-dihidrochinolină, care este un reactiv specific pentru hidroperoxizi, se obține precipitatul de 2-alilperoxi-1-metil-6,8-dinitro-1,2-dihidrochinolină, cu p.t. = 101,5–103°C.

Stabil la 0°C și putînd fi păstrat fără o descompunere sensibilă și la temperatura obișnuită, hidroperoxidul de alil produce o explozie puternică la încălzire pe flacără directă.

Seyfartk, H. E., Henkel, J. și Rieche, A. Angew. Chem., 77, nr. 23, dec. 1965, p. 1 078.

Dimerizarea benzinului gazos. Benzinul, hidrocarbura care se deosebește de benzen prin prezența unei legături triple în locul unei legături duble din inelul aromatic, reprezintă produsul primar al descompunerii fotochimice a carboxilatului de benzendiazoniu într-un tub vidat. La această

concluzie s-a putut ajunge pe baza rezultatelor obținute la analiza spectrală (ultraviolet și de masă) a reacțiilor prezumtive:

$$(C_6H_4N_2^+)CO_2^- \xrightarrow{h\nu} C_4H_{4(g)} + CO_2 + N_2 \quad (1)$$

$$2C_6H_{4(g)} \longrightarrow (C_6H_4)_{2(g)} \quad (2)$$

Dacă spectrul în ultraviolet se caracterizează în primele 500 μs printr-o absorbție puternică în domeniul caracteristic pentru benzin, cînd acesta atinge un maximum, după acest interval apare din ce în ce mai evident absorbția bifenilenului (2 300 Å), ca urmare a dimerizării rapide a hidrocarburii cu tripla legătură. Spectrul de masă al produselor primare de reacție se caracterizează prin prezența N_2, CO_2 și C_6H_4, urmată de o creștere mai înceată a $C_{12}H_8$ pe măsura dispariției C_6H_4.
Intensitatea integrată a spectrului de absorbție în ultraviolet cît și intensitatea maximului 76, ambele măsurate în funcție de timp, au permis studiul cinetic al dimerizării benzinului la bifenilen, stabilindu-se că aceasta este de ordinul 2, constanta de viteză fiind mai mare sau egală cu $7 \cdot 10^8$ l/mol.s.

Schafer, M. E. și Berry, R. S. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 20, oct. 1965, p. 4 497–4 501.

Produse noi obținute pe baza reacției benzinului cu o serie de antraceni substituiți. Benzinul reacționează în mod obișnuit cu antracenul, și anume cu nucleul mediu (cel mai reactiv) după o sinteză dien, formînd astfel tripticenul. Folosindu-se în locul antracenului o serie de produse substituite ale acestuia în pozițiile 9 și 10, s-a stabilit că benzinul reacționează cu aceștia în mod asemănător, dar și cu nucleul marginal, raportul dintre cele două tipuri de produse de adiție depinzînd de substituenții de la sistemul antracenic.
Benzinul a fost obținut din acidul antranilic diazotat in situ după procedeul lui Friedman și Logullo și condensat cu antracenul, 9-antronitrilul și 9,10-antracendicarbonitrilul, obținîndu-se pe această cale cele două tipuri de produse de condensare amintite, identificate prin cromatografie de gaze și spectrele RMN și în ultraviolet.

Klanderman, B. H. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 20, oct. 1965, p. 4 649–4 651.

Sinteza acidului metacrilic din izobutilenă. Mecanismul reacției izobutilenei cu N_2O_4. Tetraoxidul de azot lichid, în soluție eterică, reacționează cu izobutilena ca nitrat de nitrozil, formîndu-se nitrozonitratul izobutilenei. Această substanță se izomerizează la oxima α-nitratului aldehidei izobutirice, care prin oxidări succesive duce la acid hidroxiizobutiric. O cale paralelă prin care decurge reacția de la același prim intermediar este: acid α-nitrato-α-metilpropilnitrolic — anhidridă α-nitratoizobutirică.

Ustavscikov, B. F., Podgornova, V. A., Dormidontava, N. V. și Farberov, M. I. Neftehimiia **5**, nr. 6, dec. 1965, p. 873–879.

Sinteza și spectrele în infraroșu ale diizotiocianaților de tipul arilic și arilmetilic

Kristian, P., Sprinzl, M. și Antoš, K. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 3 658–3 663.

Metoda oxidării dirijate a combinațiilor organice

Pojdaev, E. D. și Gorbacev, S. V. J. Prikl. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 529–2 533.

Spectrele și structura sărurilor compușilor organofosforici. Săruri cu grupa metindifosfinică

Matrosov, E. I. J. Strukt. Him., **6**, nr. 6, dec. 1965, p. 832–836.

Produse noi obținute din compuși organometalici cu sulf, seleniu, telur și fosfor

Schumann, A. și Schmidt, M. Angew. Chem., **77**, nr. 23, dec. 1965, p. 1 049–1 056.

PETROCHIMIE

Chimia carbanionilor. I. Dimerizarea propilenei la 4-metil-1-pentenă. Dimerizarea propilenei la 200°C la 65–150 at, în prezența potasiului și a altor metale alcaline (Cs, Rb) (1–2 g/mol C_3H_6) în soluție benzenică duce, cu conversii totale de pînă la 60% și cu selectivitate înaltă, la 4-metil-1-pentenă, care se izomerizează lent la 4-metil-2-pentenă. În condiții similare, dimerizarea propilenei în prezența sodiului duce la un amestec de dimeri cu compoziție apropiată de cea a echilibrului termodinamic. Mărirea cantității de metal face să crească conversia de la 34 (0,3 g/mol) la 81% (13 g/mol), amestecul de reacție conținînd 51, respectiv 38% 4-metil-1-pentenă. Ridicarea temperaturii de la 175 la 300°C scade procentul acestei componente de la 59 la 13%.

Shaw, A. W., Bittner, C. W., Bush, W. V. și Holzman, G. J. Org. Chem., **30**, nr. 10, oct. 1965, p. 3 286–3 289.

Dehidrogenarea oxidativă a *n*-butenelor la butadienă pe catalizatori de bismut-wolfram. Oxidarea *n*-butenelor la 500°C cu viteze spațiale de 600 h^{-1}, cu amestec de oxigen-vapori de apă în raport molar 1 : 0,7 : 4, duce la butadienă cu randamente de pînă la 63% și selectivități de 85%. Activitatea catalitică a sistemelor Bi_2O_3-WO_3 depinde de raportul atomic Bi : W, rezultatele optime obținîndu-se la 1 : 0,67–1 : 1,5. Domeniul optim de temperatură este 520–680°C. Pe măsură ce raportul oxigen: butene crește, selectivitatea scade (circa 85% la 0,1, circa 70% la 1,0), conversia butenelor și randamentul în butadienă crescînd sensibil. De la raporturile 0,55, în produsele de reacție apar compuși cu oxigen. Prezența fosforului în catalizator ridică puțin randamentul în butadienă.

Kolobihin, V. A. și Gavrilova, F. K. Neftehimiia, **5**, nr. 6, dec. 1965, p. 820–824.

Obținerea izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului în prezența iodului. Condițiile optime de dehidrogenare a izoprenului în prezența iodului și a oxidului de mangan sînt: 530–540°C, la raport molar J_2-izo-C_5H_{12} de 0,8–1,2, cu un timp de contact 1,0–1,2 s. În aceste condiții conversia izopentanului este de 50–60%, cu randamente în izopren și izopentene de 29, respectiv 15% molare, la selectivități de 70–76% față de C_5 și de 72% față de J_2. Introducerea de oxigen în proces (la raport molar O_2 : C_5H_{12} = 1), la 530°C, cu raport molar J_2 : C_5H_{12} de 0,5 și timp de reacție 1,2 s, duce la conversii de 80%, cu randamente în izopren de 53% molare.

Tiuraev, I. I., Kozorezov, I. I. și Grinenko, S. B. Neftehimiia, **5**, nr. 5, oct. 1965, p. 658–664.

Hidrocracarea uleiului absorbant. Sînt expuse rezultatele experiențelor privind precizarea unor parametri de bază ai hidrocracării uleiului absorbant la presiune scăzută. Hidrocracarea s-a realizat într-o instalație de hidrogenare de laborator continuă, pe catalizator industrial aluminocobaltomolibdenic, la temperatura de 400–600°C, cu o viteză volumară de alimentare de 0,5 h^{-1} și un raport hidrogen: materie primă de 1 000 l/kg. S-a constatat că naftalina existentă în uleiul absorbant împiedică formarea unor cantități noi de naftalină prin hidrocracarea la presiune redusă, ceea ce impune denaftalinizarea uleiului prin rectificare în amestec cu hidrogenatul. Într-o singură trecere se obțin astfel 18,7% hidrocarburi aromatice cu p.f. pînă la 170°C (12,2% benzen, 3,5% toluen, 1,7% xileni și 48,6% naftalină).

Kațabașvili, I. R. și Elbert, E. I. Him. i Tehnol. Topliv. i Masel, **10**, nr. 10, oct. 1965, p. 8–11.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Fabricarea compușilor de alchilstaniu după o sinteză Wurtz modificată. Se descrie un procedeu de fabricare a unor compuși organo-stanici, după o sinteză Wurtz modificată. După acest procedeu, din tetraclorură de staniu, clorură de butil și sodiu, folosind hidrocarburi drept dizolvant, se obține un amestec format mai ales din tetrabutilstaniu și clorură de tributil-staniu. Din asemenea amestecuri, prin adăugare de tetraclorură de staniu, rezultă apoi biclorura de dialchilstaniu, printr-o reacție de coproporționare. Saponificarea acestei cloruri de alchilstaniu, cu soluție apoasă de hidroxizi alcalini, duce la formarea de oxid de dibutilstaniu. Au fost studiate condițiile de reacție ale acestor procese complexe în vederea obținerii compușilor organostanici de puritatea cerută la folosirea lor drept stabilizatori ai policlorurii de vinil.

K"uschk, R., Kaltwasser, H. și Braun, W. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 12, dec. 1965, p. 749–751.

Obținerea biciclo-[2-2-1]-heptadienei-2,5; influența agentului de diluție, a temperaturii, a presiunii și a vitezei de alimentare cu ciclopentadienă. Intermediarii principali pentru obținerea aldrinului și dildrinului sînt hexaclorciclopentadiena și biciclo-[2,2,1]-heptadiena-2,5. Aceasta din urmă se obține prin condensarea ciclopentadienei cu acetilena la temperaturi ridicate.

Izopentanul ca agent de diluare a acetilenei a fost înlocuit cu azot. S-au studiat condițiile de sinteză în prezența acestui gaz inert într-o instalație continuă de laborator, cu un reactor al cărui volum util este de 200 cm^3 ($\varnothing = 22$ mm, $H = 700$ mm).

Temperatura reacției a fost studiată între 250 și 375°C, presiunea între 7 și 17 atm, iar viteza volumară a ciclopentadienei între 0,05 și 1,1 h^{-1}. Temperatura de 340°C, presiunea de 13 atm și viteza volumară de 0,25 h^{-1} pentru ciclopentadienă reprezintă parametrii optimi ai acestui proces în noile condiții, obținîndu-se bicicloheptadiena, cu un randament de 65% față de ciclopentadienă. Raportul azot: acetilenă este de 3:1, iar cantitatea de rășini depuse pe pereții reactorului se ridică la 0,6% față de ciclopentadiena introdusă. Pentru eliminarea periodică a acestora s-a folosit metoda de ardere cu aer la 500°C, care a dat rezultate satisfăcătoare.

Golovkin, G. V., Prianișnikova, M. A., Kononov, N. F., Plate, A. F. și Zarutki, V. V. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Him. nr. 10, oct. 1965, p. 1 850–1 855.

Experiențe de exploatare obținute într-o instalație pentru obținerea benzenului prin distilare extractivă

Lehmann, P. și Schwerdt, R. Chem. Techn. (Berlin), **17**, nr. 12, dec. 1965, p. 738–742.

Dehidrogenarea oxidativă a *n*-butanului la 1,3-butadienă în prezență de iod, oxigen și acceptor. Influența suportului asupra activității acceptorului pe bază de mangan

Kolobihin, V. A., Stepanov, G. A., Miasoedov, M. I, și Ciugunnikova, R. V. Neftehimiia, **5**, nr. 5, oct. 1965, p. 665–670.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Studii fundamentale asupra polimerizării cationice. IV. Homo- și copolimerizări cu diverși catalizatori. Se studiază homopolimerizarea izobutilenei și copolimerizarea izobutilenei cu izopren, catalizată de BF_3, diclorura de etilaluminiu și triclorura de aluminiu, în halogenuri de alchil la $-30 \ldots -146$°C. Masele moleculare ale homo- și copolimerilor scad în ordinea BF_3-$Et$$AlCl_2$-$AlCl_3$. În condiții experimentale identice, copolimerii au mase moleculare cu un ordin de mărime mai mic decît homopolimerii (de exemplu masa moleculară a poliizobutilenei obținute la −146°C cu BF_3 este 321 000, iar masa moleculară a copolimerului 16 700). Curbele Arrhenius sînt liniare pentru toate sistemele între −30 și −100°C, la circa −100°C panta lor scăzînd brusc; în domeniul $-100 \ldots -146$°C, curbele sînt de asemenea liniare.

Kennedy, J. P. și Squires, R. G. Polymer, **6**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 579–587.

Natura acțiunii stereospecifice a catalizatorilor heterogeni la polimerizarea propilenoxidului. Polimerizarea propilenoxidului racemic pe cristale optic active de *d*-tartrat de magneziu are loc cu separarea parțială a izomerilor optici în decursul procesului, obținîndu-se polimeri cristalini optic activi. La folosirea drept catalizator a oxalatului de magneziu, masa moleculară a polimerului crește în procesul de polimerizare; viteza de polimerizare nu depinde de constanta dielectrică a dizolvantului folosit. Activitatea catalitică scade în ordinea MgO > oxalat de Mg > tartrat de Mg, pe măsură ce centrul activ anionic este mai ecranat, valorile relative ale activității pe unitatea de suprafață fiind 1, 0,62, 0,03; energia de activare este de 8,5–10 kcal/mol. Hidrații oxalaților nu prezintă activitate catalitică.

Livșiț, V. S. și Krilov, O. V. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **165**, nr. 6, dec. 1965, p. 1 343–1 346.

Polimerizarea etenei cu sistemul $(C_5H_5)_2$ $TiCl_2$-$AlEt_3$ în mediu de 1,2-dicloretan. S-a stabilit că sistemul catalitic $(C_5H_5)_2$ $TiCl_2AlEt_3$ este inactiv pentru polimerizarea etenei în mediu de heptan, benzen, clorbenzen, din cauză că în acest caz titanul se reduce foarte repede, devenind activ în mediu de 1,2-dicloretan.

Studiind polimerizarea etenei în aceste condiții, s-a ajuns la concluzia că unul dintre factorii principali care influențează întreruperea reacției de polimerizare este trietilaluminiul, compușii titanului participînd într-o măsură cu mult mai mică în această direcție.

Din această cauză creșterea concentrației trietilaluminiului are ca urmare o scădere sensibilă a vitezei de polimerizare. În cazul polimerizării acestei olefine în prezența sistemului $(C_5H_5)_2TiCl_2$-$AlEt_2Cl$ se observă fenomenul invers, și anume masa moleculară este determinată mai ales de concentrația $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Este clar că prin schimbarea cocatalizatorului se schimbă natura procesului de întrerupere.

În condițiile studiate, activitatea catalitică a sistemului menționat este determinată mai ales de raportul molar $(C_5H_5)_2TiCl_2$:$AlEt_3$.

Înlocuirea clorurii de dietilaluminiu cu trietilaluminiu nu schimbă natura cristalină și reticularea polietilenei obținute, care își păstrează din acest motiv proprietățile sale fizico-mecanice excelente.

Fușman, E. A., Tvetkova, V. I. și Girkov, N. M. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 075–2 077.

Polimerizarea stereospecifică a metacrilonitrilului. Prin adăugarea de metacrilonitril purificat la o suspensie de dietilmagneziu sau difenilmagneziu în toluen, sub azot, la 40–80°C, se formează polimetacrilonitril conținînd pînă la 7,5% polimer insolubil în dimetilformamidă, cristalin. El este insolubil în dizolvanți uzuali ai polimerului amorf, dar solubil în acizi trifluoracetic, dicloracetic, sulfuric, azotic. Conversia, viscozitatea intrinsecă și coeficientul de solubilitate cresc cu ridicarea temperaturii. Spectrele IR și de raze X ale probelor orientate obținute indică caracterul stereoregulat al polimerului.

Joh, T., Yoshihara, T., Kotake, T., Ide, F. și Nakatsuka, K. Polymer Letters B3, nr. 11, noiemb. 1965, p. 933–940.

Polimerizarea fenilacetilenei cu trietilbor. Se știe că alchilborul inițiază polimerizarea unei serii de compuși vinilici, ca stirenul, metacrilatul de metil, acrilonitrilul etc. Polimerizarea fenilacetilenei în prezența acestui catalizator nu a fost semnalată pînă în prezent și formează obiectul acestui studiu.

Ca și în cazul compușilor vinilici, s-a putut stabili că, în absența unor donori de electroni, activitatea catalitică a trietilborului este influențată de prezența oxigenului, atingînd o valoare maximă pentru un raport molar oxigen/alchilbor de 0,175. În schimb, oxigenul nu influențează deloc activitatea acestui catalizator în prezența unor donori de electroni, ca tetrahidrofuranul, metanolul sau 2,4,6-trimetilpiridina.

Polimerul obținut în cazul unei proporții reduse de oxigen se prezintă sub formă amorfă, de culoare portocalie, avînd un punct de topire de 152°C.

Rezultatele obținute sugerează pentru această polimerizare un caracter radicalic care nu poate fi considerat însă identic cu cel al polimerizării compușilor vinilici.

Isfendiyaroglu, A., Zilliox, J. G., Rueff, R., Sinn, V. și Parrad, I. Bull. Soc. Chim. France, nr. 11, noiemb. 1965, p. 3 155–3 157.

Polimerizarea olefinelor 1-substituite cu halogen. Cu ajutorul catalizatorilor tip Ziegler au fost polimerizate ω-halogeno-1-olefine [4-iod-1-butenă, 5-iod-1-pentenă, 11-clor (brom, iod) 1-undecenă] și copolimerizate cu 4-metil-1-pentenă. Prepararea polimerilor este favorizată de mărimea masei atomului de halogen, creșterea distanței sale de la dubla legătură polimerizabilă și legarea sa de un carbon primar mai curînd decît un carbon secundar. În acest mod este scăzută probabilitatea reacției ionice a legăturii carbon-halogen cu componenta aluminiu-organică. Triclorura de titan este relativ inertă față de legăturile carbon-halogen. Este probabilă și formarea de complecși labili olefină-alchil de aluminiu.

Clark, K. J. și Powell, T. Polymer, **6**, nr. 10, oct. 1965, p. 531–534.

Purificarea stirenului. Se obține stiren de foarte înaltă puritate prin tratarea sa cu mici cantități de *n*-butillitiu, sub vid înaintat. *n*-Butillitiul inițiază polimerizarea anionică, dar, menținînd temperatura sub 0°C, se poate reduce conversia la polimer. Atît inițiatorul cît și polistirillitiul (polimerul « viu ») sînt foarte reactivi față de apă, oxigen și donorii de protoni, amestecul fiind rapid purificat de

astfel de impurități. Monomerul purificat este recuperat prin distilare în vid înaintat. Metoda este aplicabilă la izopren, butadienă etc.

East, G. C. și La Flaire, R. T. Polymer Letters B3, nr. 10, oct. 1965, p. 891–892.

Activitatea radicalilor liberi formați la descompunerea peroxizilor de acil, la polimerizarea stirenului. Se propune o metodă originală de determinare a vitezei de inițiere a reacției de polimerizare a stirenului cu peroxizii de acil din seria omologă acid butiric — acid stearic. Aceasta se bazează pe determinarea perioadei de inducție, a vitezei de polimerizare și a coeficientului mediu de polimerizare.
Prin compararea vitezelor de inițiere cu constantele de viteză ale descompunerii termice a acestor peroxizi s-a putut aprecia eficacitatea acestora în reacția de inițiere a polimerizării stirenului. Aceasta are o valoare cuprinsă între 0,5 și 0,7, în timp ce pentru peroxidul de benzoil se apropie de 1.
În ceea ce privește valoarea raportului $k_{im}/k_{ter}^{1/2}$, în care k_{im} reprezintă constanta de viteză a reacției dintre radicalii primari cu moleculele monomerului, iar k_{ter} — constanta de întrerupere și care poate servi drept măsură a activității relative a radicalilor peroxidici, acesta descrește (de la $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ pentru peroxidul de butiril) pînă la o anumită valoare ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$), pentru a rămîne apoi constantă, indiferent de lungimea catenei radicalului.

Galubei, V. I., Ivancev, S. S. și Iurjenko, A. I. Visokomolekul. Soedin., 7, nr. 10, oct. 1965, p. 1 746–1 751.

Modificarea poliolefinelor clorurate prin introducerea de grupe aromatice

Davîdova, S. L., Plate, N. A., Iampolskaia, M. A. și Karghin, V. A. Visokomolekul. Soedin., 7, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 946–1 950.

Problema mecanismului de polimerizare ion-radicalic

Amerik, B. V. și Krentzel, V. A. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 081–2 083.

MEDICAMENTE

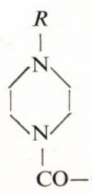
3,7-Diaza- și 3-oxa-7-aza-biciclo-[3,3,1]-nonanone. Sînt descrise sinteza, prin închiderea ciclului piperidonic, a unei serii de 3,7-diaza-biciclo-[3,3,1]-nonanone, 2,4-dipiridil substituite, precum și sinteza unor 3-oxa-(sau 3-tia)-7-aza-biciclo-[3,3,1]-nonanone. Sînt date o serie de indicații și asupra sintezelor materiilor prime, esteri ai acidului piperidondicarboxilic cu substituenți alchilici, arilici și acilici la atomul de azot din ciclu. Structura 3,7-diaza-biciclo-[3,3,1]-nonanonelor a fost confirmată prin studiul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară. Diaza-biciclo-nonanonele 2,4-bis, [piridil-(2)] substituite pot forma chelați cu metale.

Haller, R. Arzneimittel-Forsch. 15, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 327–1 330.

Chimia vitaminei B_{12}. IV. Trans-efect termodinamic. Se dau constantele de echilibru pentru mai multe reacții de înlocuire de liganzi în cobalamine și cobinamide, interpretîndu-se rezultatele ca trans-efecte termodinamice ale liganzilor care nu sînt înlocuiți. Pe măsură ce liganzii se schimbă în ordinea H_2O, NC^-, $HC{\equiv}C^-$, $H_2C{=}CH^-$, CH^{3-}, legătura *trans*-cobalt-cianură devine mai puțin stabilă în raport cu legătura cobalt-benziminazol, care, la rîndul ei, devine mai puțin stabilă în raport cu legătura cobalt-apă. Se descriu noi vinil- și etinilcobalamine și cobinamide.

Hayward, G. C., Hill, N. A., Pratt, J. N., Vanston, N. J. și Williams, R. J. P. J. Chem. Soc., noiemb. 1965, p. 6 485–6 493.

Cercetări despre filaricide potențiale. III. Sinteza de 1-alchil-4-dialchilaminoacetilpiperazine. Se descrie sinteza a 16 piperazine cu formula generală:



derivînd de la $R = CH_3$ și C_2H_5, în care R este $COOC_2H_5$, CH_3, C_2H_5, *n*-C_3H_7, *izo*-C_3H_7, *n*-C_4H_9, *izo*-C_4H_9 și C_6H_5. Substanțele se obțin prin intermediul carbetoxipiperazinei (din piperazină și cloroformiat de etil), care reacționează cu toluensulfonat de alchil în alcool absolut; esterii *N*-alchilați obținuți, hidrolizați, se condensează cu clorura acidului dialchilaminoacetic.

Sen, A. B. și Shanker, K. J. Prakt. Chem., [4] 30, nr. 302, oct. 1965, p. 10–12.

Izolarea și lămurirea structurii crotocinei, un antibiotic cu activitate antifungă. I. În cursul cercetărilor asupra izolării unor noi antibiotice, a fost găsită o nouă specie de cefalospor, numită *Cephalosporium crotocinigenum sp. nov.*, care produce o substanță biologică activă, crotocina. Cercetări efectuate asupra acestei substanțe cristaline au arătat că ea are aceeași formulă moleculară cu antibioticul tricotecina. Ca și acesta, este un ester al acidului izocrotonic, dar componentele alcoolice ale celor doi esteri nu sînt identice.

Gyimesi, J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 45, nr. 4, 1965, p. 323–328,

Sinteza 9,9-dialchilacridanelor substituite bazic în poziția 10. În decursul cercetărilor pentru găsirea unor agenți psihoterapeutici eficaci, s-a realizat sinteza unor derivați substituiți în poziția 10 a 9,9-dialchilacridanelor. Se indică fazele sintezei, randamentele obținute și principalele caracteristici ale 10-amino- și dialchilamino-9,9-dialchilacridanelor sintetizate.
Dintre acești compuși, *N*-metil-3-amino-propil-9,9-dimetil-acridanul și analogul său dimetilic prezintă în experiențele pe animale acțiune antirezerpinică, iar în controlul clinic proprietăți timoleptice (antidepresive).

Molnar, I. și Wagner-Jauregg, Th. Helv. Chim. Acta, 48, nr. 7, oct. 1965, p. 1 782–1 791.

Prepararea unor bisacil-hidrazide de aza-, oxa și tiaalcani. Dihidrazide ale unor acizi aza-, oxa-și tiabibazici, preparate prin reacția dintre diesterii corespunzători cu hidrat de hidrazină, au fost condensate cu aldehide sau cetone substituite cu diferiți alchili. Hidrazonele obținute au fost apoi reduse cu borohidrura de potasiu, dînd hidrazide substituite. Pentru prepararea benzilhidrazidei și fenetilhidrazidei s-a adoptat o alternativă de metodă, și anume interacțiunea dietil-4-tiapimelatului cu hidrazină, fenetilhidrazină sau benzil în tub închis. Condensarea etil-4-fenil-1-piperazinoacetatului rezultat în reacție cu hidrat de hidrazină dă hidrazide mono- și bisubstituite.
Cercetări farmacologice au arătat că cea mai mare parte din compușii preparați prezintă activitate ca inhibitori MAO, cele mai active fiind tia-acil-biohidrazidele.

Chen, C. H. și Kyi, Z. Y. Sci. Sinica, 14, nr. 10, oct. 1965, p. 1 431–1 440.

Sorbția oxitetraciclinei și a clortetraciclinei pe polistiren sulfonat

Dmitryenko, L. V. și Hale, D. K. J. Chem. Soc., oct. 1965, p. 5 570–5 579.

Dietilstilbestroli metilați la nucleu ca antioestrogeni posibili

Clark, E. R. și O'Donnell, S. R. J. Chem. Soc., noiemb. 1965. p. 6 509–6 519.

Unele aspecte ale utilizării fermenților în medicină

Pokrovski, A. A. J. Vses. Him. Obșcestva im. D. I. Mendeleeva, 10, nr. 6, noiemb.-dec. 1965, p. 648–658.

COLORANȚI

Progrese recente în sinteza coloranților. Sînt trecute în revistă unele domenii ale sintezei coloranților, unde s-au remarcat progrese vizibile sub aspect teoretic sau al fabricării industriale. Se discută astfel următoarele grupe de coloranți: coloranții reactivi (de tip Procion sau Cibacron), precum și derivații clor-2-benztiazolului, ai diclorchinoxalinelor, chinazolinelor și ftalazinelor, coloranții macromoleculari (obținuți fie prin introducerea unei grupe cromofore în macromoleculă, fie prin polimerizarea, sau copolimerizarea, sau policondensarea moleculelor, conținînd un cromofor sau formarea cromoforului în cursul policondensării coloranților Inthion, solu-

bili în apă (avînd o grupă tiosulfat legată de catena alifatică), coloranţii cu siliciu şi fosfor, derivaţii aril-2-antrachinonelor şi ai indazolului. Se subliniază necesitatea adaptării cercetărilor noi la nevoile industriei de materiale plastice, fire şi fibre sintetice şi textile.

D'Ennequin, Le Thierry, L. Teintex, **30**, nr. 12, dec. 1965, p. 823–856.

Coloranţi imidazolici. XV. Obţinerea coloranţilor aroilenimidazolici şi influenţa substituţiei asupra colorаţiei lor. În ultimii ani a crescut considerabil importanţa coloranţilor aroilenimidazolici, care pot fi utilizaţi drept coloranţi de dispersie. În literatura de brevete se descriu şi o serie de coloranţi de cadă aroilenimidazolici.
Se descrie sinteza unor coloranţi naftoilen-arilimidazolici simetrici şi asimetrici şi se cercetează caracteristicile lor coloristice şi influenţa substituenţilor asupra colorаţiei lor.
Se propune o schemă de reacţie precizată pentru formarea acidului 1,8-naftoilenbenzimidazol-4,5-dicarboxilic.

Arient, J., Dvořak, J., Nepraš, M. şi Kokeš, P. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 3 718–3 729.

Hidroliza alcalină a coloranţilor reactivi cloro-*N*-heterociclic conţinînd grupe amino ionizabile. I

Aspland, J. R. şi Johnson, A. J. Soc. Dyers Colourists, **81**, nr. 10, oct. 1965, p. 425–429.

COROZIUNE ŞI PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

Inhibarea cu ajutorul ionilor de azotat, de sulfat şi de cromat a coroziunii prin puncte, datorită clorurilor, oţelurilor inoxidabile şi metodele de determinare a potenţialului de formare a punctelor de coroziune. S-au studiat coroziunea prin puncte, datorită clorurilor, a oţelului inoxidabil Cr—Ni 18/10 şi inhibarea procesului prin adăugarea ionilor de azotat, sulfat şi cromat. Adăugarea ionilor de azotat duce la restrîngerea regiunii potenţialului de coroziune; ionii de sulfat deplasează acest potenţial în sensul valorilor mai pozitive; ionii de cromat au un efect inhibitor datorită reacţiei parţiale catodice a procesului de coroziune.

Herbsleb, G. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 929–938.

Amine grase în protecţia anticorosivă. Aminele grase, adică seria omologă de amine primare alifatice, cu catenă liniară, avînd grupe alchil de diferite lungimi de catenă, datorită caracterului lor cationactiv s-au dovedit adecvate pentru a fi folosite în domeniul protecţiei anticorosive. Este arătată introducerea unor asemenea amine alifatice la protecţia anticorosivă în diverse sectoare industriale unde agregatele nu pot fi apărate contra coroziunii prin obişnuitele acoperiri. Astfel, coroziunea de către bioxid de carbon în centralele de forţă poate fi împiedicată prin neutralizarea bioxidului de carbon cu amine alifatice inferioare. Aminele alifatice superioare formează pe suprafeţe metalice un film nepenetrabil, care împiedică un atac corosiv asupra metalului. Asemenea amine generatoare de filme sînt foarte adecvate la coloanele de distilare, cazane de abur, utilaje din industria petrolieră etc.

Kraus, H. Chem. Tech (Berlin), **17**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 686–688

Coroziunea oţelurilor în acid azotic de diferite concentraţii în prezenţa ionilor de halogen. Se expun rezultatele obţinute la studiul influenţei ionilor de clor şi de fluor asupra vitezei de coroziune a oţelului inoxidabil 1Cr18Ni9Ti în mediu de acid azotic de diferite concentraţii (1–100%). O serie de experinţe au fost efectuate pentru comparaţie cu un oţel carbon obişnuit, iar viteza de coroziune a fost determinată în toate cazurile prin metoda gravimetrică.
S-a constatat că există trei domenii în care se manifestă influenţa ionilor de clor asupra coroziunii în condiţiile amintite. În domeniul unor concentraţii scăzute (10–20%) de HNO_3 se observă o creştere a vitezei de coroziune o dată cu creşterea concentraţiei acestor ioni; în domeniul unor concentraţii mari de HNO_3 (40–95%), influenţa ionilor de clor este neglijabilă, iar în cazul acidului azotic de 98%, o dată cu creşterea concentraţiei ionilor de clor, viteza de coroziune scade. Explicaţia influenţei ionilor de halogen rezidă în faptul că aceştia, deplasînd potenţialul staţionar spre valori negative, schimbă condiţiile de plasare a oţelului într-un anumit domeniu de pasivitate.

Kuzub, L. G., Kuzub, V. S. şi Kosîi, S. S. J. Prikl. Him., **38**, nr. 10, oct. 1965, p. 2 217–2 222.

Influenţa vaporilor de apă şi a bioxidului de carbon asupra oxidării fierului şi a aliajelor feroase la temperaturi ridicate. În prezenţa vaporilor de apă şi a bioxidului de carbon în atmosferă oxidantă, pe suprafaţa materialului metalic, în zonele de la interfaţa metal/oxid, se formează un amestec H_2/H_2O sau CO/CO_2 care are rolul de a transfera oxigenul din pelicula de oxid spre metal, permiţînd formarea unor punţi oxidice. În cazul aliajelor feroase cu componente mai puţin nobile, acestea se oxidează, dînd naştere la acumulări de oxizi la interfaţa metal/oxid de fier, procesul fiind accelerat de prezenţa H_2O şi CO_2. Un efect accelerator la coroziune îl poate avea însuşi carbonul din oţeluri, care se poate oxida la CO.

Rahmel, A. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 10, oct. 1965, p. 837–843.

Efectul curentului alternativ asupra coroziunii zincului în mediu metanolic

Dévay, J. şi Lengyel, B. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46**, nr. 4, 1965, p. 325–344.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa dimensiunilor particulelor pigmenţilor şi ale materialelor de umplutură asupra puterii de acoperire şi a luciului peliculelor de lacuri şi vopsele. Folosind un pigment roşu-brun pe bază de oxizi de fier, s-a cercetat influenţa dimensiunilor particulelor pigmenţilor şi a materialelor de umplutură asupra proprietăţilor lacurilor şi vopselelor. Folosirea pigmenţilor micronizaţi prezintă o importanţă economică considerabilă, deoarece duce la mărirea luciului şi a puterii de acoperire a peliculelor, sau la menţinerea aceluiaşi grad de luciu, permiţînd înlocuirea unor pigmenţi prin materiale de umplutură mai ieftine.

Hájek, K. şi Kolář, O. Chem. Průmysl, **15/40**, nr. 10, oct. 1965, p. 613–616.

Încercări pentru determinarea concentraţiei critice a volumului de pigment la vopsele pe bază de lianţi solubili în apă. Măsurătorile concentraţiei critice a volumului de pigment sînt importante la lămurirea unor probleme de pigmentare a lianţilor solubili în apă. Ca metodă de determinare s-a încercat aplicarea procedeului de centrifugare la lianţi solubili în apă. S-a lucrat cu răşini alchidice (de diferite mase moleculare şi cu diferite conţinuturi în acizi graşi) solubile în apă şi cu combinaţii ale acestora cu răşini melaminice solubile în apă. Aplicabilitatea metodei de centrifugare în cazul acestei clase de lianţi a fost cercetată prin urmărirea influenţei duratei de măcinare, a concentraţiei volumului de pigment, a răşinii şi a pigmentului asupra concentraţiei critice a volumului de pigment. Încercările au dovedit că metoda centrifugării poate fi aplicată la determinarea concentraţiei critice a volumului de pigment şi în cazul vopselelor solubile în apă.

Schrötter, E. şi Gädicke, H. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 10, oct. 1965, p. 626–627.

Contribuţie la cunoaşterea epoxidării «in situ» cu acid monoperftalic. I. Generalităţi şi reacţii în dizolvanţi reactivi. A fost studiată epoxidarea «in situ» cu acid monoperftalic (obţinut din anhidridă ftalică şi apă oxigenată) a unor acizi graşi nesaturaţi şi esteri de acizi graşi nesaturaţi, în diferiţi dizolvanţi reactivi, în special alcooli alifatici inferiori. S-a observat că în prezenţa acestor alcooli se obţin produse parţial epoxidate care conţin grupe hidroxil sau alcoxil. Ele rezultă din reacţia secundară între epoxid şi grupele hidroxil alcoolice, sub influenţa acidului ftalic format la epoxidare. În alcooli secundari şi terţiari, produsele de reacţie sînt mai bogate în epoxid decît cele obţinute în alcooli primari.
A fost studiată influenţa condiţiilor de reacţie (raporturile molare produs nesaturat: apă oxigenată: anhidridă ftalică; concentraţia apei oxigenate; cantitatea de dizolvant; concentraţia acidului monoperftalic) asupra epoxidării «in situ» în alcooli.

Schiemann, G. şi Martens, H. Fette, Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 10, oct. 1965, p. 837–844.

Cercetarea difuziunii acizilor în vopsele. A fost elaborată o metodă pentru determinarea difuziunii acizilor prin filme de vopsele. Principiul procedeului constă în urmărirea pe secţiuni subţiri de vopsele a pătrunderii

unui acid colorat în prealabil cu un indicator. Această urmărire s-a făcut microscopic. Drept etalon s-a folosit un lac epoxidic format din două componente.
Cu ajutorul procedeului elaborat a fost determinată dependența vitezei de difuziune de îmbătrînirea vopselei, concentrația acidului, temperatură și presiune.

Svoboda, M., Knápek, B. și Smrčková. Farbe Lack, **71**, nr. 10, oct. 1965, p. 809–811.

Un nou dizolvant eficace. Se prezintă caracteristicile fizico-chimice principale ale unui dizolvant, izoforonă, $C_9H_{14}O$ (pf 215°C, d^{20} 0,9215, viscozitate 2,6 cP, punct de inflamabilitate 93°C, solubilitate în apă, miscibilitate cu alți dizolvanți organici etc.), precum și unele dintre utilizările sale în fabricarea lacurilor și vopselelor. Adaosuri mici din acest dizolvant (1–5%) permit o uscare mai uniformă a lacurilor, împiedică formarea peliculelor superficiale în cursul depozitării, ameliorează aderența lacurilor nitrocelulozice la metale. Izoforona este, de asemenea, un bun dizolvant pentru copolimerii de clorură și acetat de vinil (tip Hostalit), ca și pentru policlorura de vinil pură, cu care formează soluții limpezi.

Bürstenbinder, R. Seifen. Fette. Öle. Wachse, **91**, nr. 22, oct. 1965, p. 795.

Relații între puterea de acoperire a vopselelor pigmentate în alb, valoarea pragului ocular și fond

Hademar, H. Fette. Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 10, oct. 1965, p. 833–836.

AGENȚI DE SUPRAFAȚĂ

Soluții de agenți de suprafață și metode de influențare a viscozității lor. Sînt descrise pe larg procedeele de influențare a viscozității soluțiilor de agenți de suprafață. După o scurtă introducere, privind procesele de solubilizare în apă, definiția și metodele de măsurare a viscozității, se prezintă date asupra variației viscozității agenților de suprafață ionici și neionici și a amestecurilor lor în funcție de concentrația substanțelor active în soluție.
Viscozitatea agenților de suprafață este influențată de agenții de omogenizare (uree, diciandiamidă ș.a.), dizolvanți, poliglicoli, produse de condensare, oxid de propilenă/oxid de etilenă, alchilamidele acizilor grași, substanțe hidrotrope (de tipul toluensulfonatului de sodiu) și fosfați condensați.

Tschakert, H. E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **91**, nr. 24, noiemb. 1965, p. 847–860.

Metode pentru caracterizarea dezemulsionanților pentru desalinizarea țițeiului. A fost cercetată capacitatea de dezemulsionare a țițeiului de Romaskino cu ajutorul produselor Dispersal BO) nonilfenoloxietilat), Emulyt 12 (polialchilenglicol), Separol 22 AQ și Separol 221 AQ. Viteza de dezemulsionare depinde de coagularea picăturilor de apă și de coalescența lor.
Metodele folosite la acest studiu au fost: *a*) metoda centrifugării; *b*) măsurarea comportării la coagulare și coalescență pe un model de picătură și *c*) inversarea fazelor. Ele nu epuizează posibilitățile de caracterizare a dezemulsionanților, sînt însă suficiente pentru aprecierea eficacității lor.

Sonntag, H. și Klare, H. Tenside, **2**, nr. 11, noiemb. 1965. p. 365–367.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Polimerizarea etenei cu catalizatori organometalici modificați cu eteri. Studii recente au arătat că sistemele catalitice formate din trialchilii de aluminiu și tetraclorura de titan nu-și pierd activitatea lor în prezența eterilor.
Studiindu-se influența unor eteri, ca fenetolul sau anisolul, asupra polimerizării etenei în prezență de trietilaluminiu sau dietilaluminiu și tetraclorura de titan, s-a constatat că prezența eteraților de alchilialuminiu nu micșorează activitatea catalitică a sistemelor amintite, obținîndu-se în majoritatea cazurilor polimeri chiar cu masă moleculară mai mare, ceea ce are drept urmare o îmbunătățire a proprietăților mecanice.
O excepție în acest sens o constituie eterul etilciclohexilic care, adăugat la sistemele catalitice, micșorează activitatea lor. Studiul spectrelor IR ale acestor polietilene a arătat absența grupelor metil din lanțul polimer.

Badaev, V. K., Mardîkin, V. P. și Arhipova, Z. V. Plasticeskie Massi, nr. 12, dec. 1965, p. 6–8.

Sinteza copolimerilor grefați ai polivinil alcoolului și acrilatului de metil în prezența sărurilor ceriului tetravalent. În ultimul timp se acordă o atenție sporită metodei de sinteză a copolimerilor grefați pe sisteme redox, în care polimerul are rolul reducător, iar sărurile ceriului tetravalent servesc ca oxidant.
A fost studiată influența diverșilor factori (durata reacției, temperatura, concentrația monomerului etc.) asupra compoziției copolimerilor grefați ai polivinil alcoolului și polimetacrilatului de metil. Cercetările efectuate permit lămurirea parametrilor de hidrofobizare a fibrelor din polivinil alcool, precum și a posibilității plastifierii polivinil alcoolului.

Morozov, V. A., Șarova, V. V., Livșiț, R. M., Malahov, R. A. și Rogovin, Z. A. Izv. Visșih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **VIII**, nr. 5, noiemb. 1965, p. 825–828.

Prepararea și proprietățile policlorurii de vinil de masă moleculară joasă. Se descrie prepararea policlorurii de vinil de masă moleculară joasă prin polimerizare prin radicali liberi în soluție de agenți de transfer de lanț (aldehidă butirică, cloroform, tetrahidronaftalină și tetrahidrofuran). Polimerii sînt cristalini; gradul lor de cristalinitate crește pe măsură ce scade masa moleculară.

Böckman, O. C. J. Polymer Sci. A3, nr. 10, oct. 1965, p. 3 399–3 404.

Obținerea și proprietățile fibrelor pe bază de copolimer al acrilonitrilului cu dicetenă. Spre deosebire de fibrele obținute din poliacrilonitril, cele pe bază de copolimer al acestuia cu dicetenă se pretează unor modificări chimice prin care se îmbunătățesc unele proprietăți mecanice și mai ales cele tinctoriale.
Pentru obținerea fibrelor din acest copolimer s-a folosit dimetilformamidă drept dizolvant, soluțiile obținîndu-se la temperatura camerei, concentrația lor variind între 10 și 18%, în funcție de masa moleculară a copolimerului. S-a stabilit că soluțiile cele mai stabile se obțin din copolimerii cu masă moleculară între 40 000 și 45 000, cu un conținut de dicetenă de 4–6%.
Datorită prezenței inelului β-lactonic, copolimerul poate reacționa cu o serie de substanțe, dintre care au fost încercate hexametilendiamina și hidroxilamina. Fibrele cu compoziția chimică modificată astfel obținute prezintă în ambele cazuri o rezistență mărită la rupere la temperaturi pînă la aproximativ 300°C, pretîndu-se totodată la vopsirea în condiții foarte bune cu coloranți acizi.

Gabrielian, G. A., Stancenko, G. I. și Rogovin, Z. A. Him. Volokna, nr. 6, noiemb.-dec. 1965, p. 13–16.

Polimerizarea unor monomeri vinilici în prezența unei rășini schimbătoare de cationi. Se știe că în afara unor proprietăți catalitice în medii neapoase pentru o serie de reacții organice, acidul polistiren-sulfonic (Amberlit 200) poate servi drept catalizator de polimerizare pentru olefinele inferioare, obținîndu-se pe această cale oligomerii acestora.
Folosindu-se această rășină schimbătoare de cationi la polimerizarea eterului vinilizobutilic, stirenului și α-metilstirenului, s-au obținut, cu randamente cuprinse între 20 și 22%, polimerii superiori respectivi, fără ca rășina schimbătoare de cationi să piardă activitatea ei catalitică, putînd fi folosită pentru o nouă polimerizare cationică.
Pe baza temperaturii de precipitare a eterului polivinilizobutilic (peste 0°C), cît și a analizei spectrale în infraroșu s-a putut dovedi structura izotactică a acestui polimer.
Se indică metoda de purificare a catalizatorului și a monomerilor, precum și tehnica de lucru folosită.

Aoki, S., Otsu, T. și Imoto, M. Chem. Ind. (London), nr. 42, oct. 1965, p. 1 761.

Despre stabilitatea termică a rășinilor poliesterice

Vancsó-Szercsányi, I. și Paulik, I. Kunststoffe, **55**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 836–840.

O nouă clasă de rășini sintetice: poli-*p*-xililenii

*** Kunststoffe, **55**, nr. 10, oct. 1965, p. 767.

ELASTOMERI

Activităţile relative ale perechii de monomeri 2-clorbutadienă-1,3—2,3-diclorbutadienă-1,3 şi unele proprietăţi ale copolimerilor lor. Copolimerizarea 2-clorbutadienei-1,3 cu 2,3-diclorbutadiena-1,3 a fost efectuată în emulsie, folosindu-se drept emulgator dodecilsulfatul de sodiu, iar drept iniţiator persulfatul de potasiu.
Analiza compoziţiei copolimerilor obţinuţi şi a compoziţiei iniţiale a amestecurilor de monomeri a fost efectuată prin determinarea clorului în copolimer, după metoda Carius, iar calculul activităţilor relative (constantele de copolimerizare), după ecuaţia integrală a lui Mayo şi Lewis.
Valorile obţinute pentru aceste constante arată că diclorbutadiena este cu mult mai activă decît monoclorbutadiena, radicalul acestui monomer fiind de 2,15 ori mai activ faţă de monomerul său decît faţă de clorbutadienă, iar radicalul acesteia din urmă fiind de 3 ori mai puţin activ faţă de monomerul său decît faţă de diclorbutadienă.
Copolimerii obţinuţi prezintă proprietăţi elastice sau plastice în funcţie de raportul iniţial al monomerilor. Conţinutul mărit de unităţi structurale de diclorbutadienă are drept urmare o scădere a rezistenţei la temperaturi scăzute şi a indicilor fizico-mecanici ai copolimerilor, îmbunătăţind în schimb proprietăţile ignifuge cît şi rezistenţa la dizolvanţi şi uleiuri.

Karapetian, N. G., Boşniakov, I. S. şi Margarian, A. S. Vîsokomolekul. Soedin., **7**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 993—1 995.

Unele particularităţi ale vulcanizării cauciucurilor sub formă de latex. 2. Rolul oxidului de zinc şi al substanţelor protectoare. Se prezintă rezultatele studierii detaliate a unor noi aspecte ale procesului de vulcanizare a latexurilor de cauciuc. S-a urmărit influenţa peliculei protectoare a globulelor de latex asupra cineticii de adiţie a sulfului, reacţia oxidului de zinc în amestecul de vulcanizare, interacţiunea oxidului de zinc cu substanţa protectoare şi cu acceleratorii de vulcanizare.
S-a constatat că formarea săpunului de zinc pe suprafaţa globulelor de latex accelerează vulcanizarea. Viteza de vulcanizare la temperatură ridicată depinde în special de viteza reacţiei sulfului cu cauciucul. Se confirmă concluzia potrivit căreia vulcanizarea latexului este un complex de procese chimico-coloidale şi pur chimice.

Ustinova, Z. M., Fodiman, N. M., Geller, T. I., Sandomirski, D. M., şi Dogadkin, B. A. Kolloidn. J., **27**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 773—779.

Despre siliconi. CII. Despre proprietăţile, prelucrarea şi aplicarea unor tipuri de cauciucuri siliconice, vulcanizabile la rece

Reuther, H. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 10, oct. 1965, p. 608—613.

Elaborarea unei metode continue de obţinere a poliizobutilenei cu masă moleculară 1 000—3 000

Mullin, M. A., Savostin, A. P. şi Cemodanova, E. S. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 10, oct. 1965, p. 23—26.

PRODUSE FITOFARMACEUTICE

Stabilitatea reziduurilor izopropil-*N*-fenilcarbamatului (IPC) şi a izopropil-*N*-(3-clorfenil)-carbamatului (CIPC) pe fructele tratate după recoltare. S-a studiat stabilitatea IPC şi CIPC pe fructele tratate după recoltare în vederea prelungirii duratei lor de depozitare. În acest scop reziduurile pe punte au fost determinate printr-o metodă care constă în: extracţia IPC şi CIPC cu benzen, hidroliza lor cu acid sulfuric şi cuplarea anilinei sau cloranilinei diazotate *N*-(1-naftil)-etilendiamină la un colorant azoic. Coloraţia rezultată a fost măsurată la 555 mμ.
În toate experienţele, IPC şi CIPC s-au comportat în mod analog, lăsînd reziduuri foarte stabile pe prune, roşii şi mere. La 0°C, descompunerea reziduurilor pe mere este de circa 30% în 5 luni şi la 10°C — de circa 50% în 3 luni. Prin spălarea fructelor cu apă, se îndepărtează circa 25% din reziduuri.

Koivistoinen, P. şi Karinpaa, A. J. Agr. Food. Chem., **13**, nr. 5, sept.-oct. 1965, p. 459—462.

Compuşi organostanici. II. Prepararea unor oxinaţi organostanici şi cercetarea activităţii lor fungicide. Au fost preparaţi cîţiva noi oxinaţi de alchilstaniu, şi anume oxinaţi triorganostanici, $R_3Sn(OQ)$, dioxinaţi diorganostanici, $R_2Sn(OQ)_2$, şi trioxinaţi organostanici, $RSn(OQ)_3$, unde R reprezintă o grupă alchil, aril sau aralchil şi Q — grupa 8-chinolino. Aceşti compuşi au fost sintetizaţi după două metode: 1) din halogenura de alchilstaniu corespunzătoare şi oxinat de sodiu; 2) prin reacţia dintre oxidul de alchilstaniu corespunzător şi hidroxichinolină.
Cercetări sistematice efectuate în mediu de cultură Czapek-Dox au arătat că oxinaţii triorganostanici şi trioxinaţii organostanici manifestă o puternică activitate fungicidă, în timp ce dioxinaţii diorganostanici prezintă o activitate fungicidă abia perceptibilă.

Földesi, I. şi Stráner, G. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, fasc. 4, 1965, p. 313—322.

Oxidarea unor combinaţii ciclice cu apă oxigenată. Se studiază oxidarea unor combinaţii ciclice nesaturate cu apă oxigenată, metodă folosită în ultimul timp pentru obţinerea unei serii de insecticide foarte active. Oxidarea s-a efectuat între 40 şi 100°C, în soluţie de acid acetic sau alcool *terţ*-butilic.
În urma oxidării combinaţiilor cu legătură dublă în ciclu s-a stabilit că în cazul folosirii drept mediu de oxidare a acidului acetic, α-oxizii respectivi se obţin numai atunci cînd aceştia prezintă suficientă stabilitate în condiţiile de reacţie. În caz contrar, se obţin ca produse principale glicolii sau acetalii respectivi. În cazul oxidării legăturii nesaturate din cetena laterală se obţin aproape exclusiv numai glicoli şi acetali. Se emite ipoteza că, în aceste condiţii, oxidarea compuşilor ciclici nesaturaţi se realizează sub acţiunea concomitentă a apei oxigenate şi a acidului peracetic. La folosirea alcoolului *terţ*-butilic drept mediu de reacţie se obţin ca produse principale α-oxizii respectivi sau produsele lor de hidratare, glicolii.
Se indică combinaţiile iniţiale, produsele obţinute şi proprietăţile lor. Identificarea acestora s-a realizat pe baza analizei chimice cît şi a spectrelor IR.

Belikova, N. A., Lebedeva, K. V., Melnikov, N. N. şi Plate, A. F. J. Obsc. Him., **35**, nr. 10, oct. 1965, p. 1 746—1 752.

Compatibilitatea pesticidelor. Necesităţile combaterii eficiente a dăunătorilor în agricultură impun combinarea şi aplicarea simultană a mai multor preparate care posedă proprietăţi fizico-chimice diferite. Sînt prezentate unele criterii de compatibilitate ale acestor preparate. Din indicaţiile date rezultă cazurile de incompatibilitate netă (de exemplu, amestecarea fungicidelor de tip captan, zineb şi dichlone cu uleiuri minerale) sau, dimpotrivă, cazurile cînd amestecurile sînt recomandate (fungicide cu sulf şi cupru în viticultură, acaricide de tip tedion şi efirsulfonat cu preparate organo-fosforice de contact, insecticide cu fungicide etc.), cu condiţia verificării lor în practică.

Gar, K. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **10**, nr. 10, oct. 1965, p. 33—36.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea metanolului prin oxidare la formaldehidă şi reducere polarografică. Cantităţi mici de metanol pot fi determinate prin oxidare pînă la formaldehidă cu o soluţie de permanganat de potasiu în acid ortofosforic, urmată de reducerea polarografică la formaldehidă, la 50°C. Oxidarea decurge în condiţii optime cu o soluţie ce conţine 35 g/l $KMnO_4$ şi 300 ml/l H_3PO_4 85%, timp de 10 min, la 0°C.

Ranny, M. Analyst, **90**, nr. 1 076, noiemb. 1965, p. 664—673.

Principiul colorimetriei în medii neapoase. IV. Întrebuinţarea 2,4-dinitrofenolului pentru determinarea acizilor carboxilici. Acizii carboxilici se pot determina ca esteri dinitrofenilici pe baza culorii roşii care apare în nitrometan-dimetilformamidă cu borohidrură de potasiu. Sînt posibile determinări de ordinul sutimii de miligram.

Pesej, M. şi Bartos, J. Talanta, **12**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 049—1 051.

Determinarea spectrală a ultramicrocantităților de bor în tetraclorura de siliciu și triclorsilanul de înaltă puritate. S-a propus o nouă metodă pentru determinarea borului în tetraclorura de siliciu și triclorsilanul de înaltă puritate bazată pe complexarea borului cu trifenilclormetan, urmată de îndepărtarea excesului de $SiCl_4$, hidroliza complexului și determinarea spectrografică a acidului boric. Sensibilitatea metodei este de 0,03 μg B, corespunzător la 0,06 p.p.b. B într-o probă de 500 g.

Kawasaki, K. și Higo, M. Anal. Chim. Acta, **33**, nr. 5, noiemb. 1965, p. 497–502.

Determinarea structurilor nesaturate în rășinile poliesterice nesaturate. Procesul de întărire a rășinilor poliesterice nesaturate, obținute din acizi dicarboxilici nesaturați, se bazează pe copolimerizarea acestora cu monomeri vinilici (mai ales stiren). Deoarece procesul de întărire și o serie de proprietăți fizico-mecanice ale rășinii obținute depind în mare măsură de concentrația legăturilor nesaturate din poliesterul nesaturat, cît și de cantitatea de stiren disponibilă pentru copolimerizare, determinarea diferențiată a acestor două tipuri de legături duble prezintă importanță.

Se descrie o metodă cantitativă de determinare a nesaturării de tip acid dicarboxilic nesaturat, care se bazează pe adiția de dodecilmercaptan și de stabilire a proporției de nesaturare vinilică cu ajutorul metodei Wijs (clorură de iod). Valorile obținute, cît și determinarea gradului de izomerizare al acidului dicarboxilic nesaturat prin rezonanță magnetică nucleară sau pe cale polarografică, după o prealabilă hidroliză în condiții blînde, permit o caracterizare bună a rășinii, mai ales din punctul de vedere al proprietăților sale fizico-mecanice.

Demmler, K. Kunststoffe, **55**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 840–842.

Tricloracetonitrilul ca dizolvant pentru spectroscopia în infraroșu. Se descrie utilizarea tricloracetonitrilului (obținut din tricloracetamidă cu P_2O_5) ca dizolvant pentru spectroscopia în infraroșu a compușilor polihidroxilici. Substanța are — pentru substanțe polare — o capacitate de dizolvare superioară tetraclorurii de carbon, putînd fi utilizată pentru manită, manoză, galactoză, pirogalol, fluoroglucină. Datorită caracterului polar al dizolvantului, legăturile de hidrogen sînt stabilizate.

Se dau spectrele IR ale tricloracetonitrilului și ale 1,2-difenil-1,2-etandiolului.

Heublein, G. J. Prakt. Chem. **4**, 30, nr. 302, oct. 1965, p. 82–86.

Determinarea fotometrică a indiului în minereuri și metale cu ajutorul trioxifluoronelor. Indiul poate fi determinat fotometric cu ajutorul salicil- și disulfofenilfluoronei. Elementele care îngreuiază determinarea sînt separate prin precipitarea hidroxidului de indiu cu amoniac în prezența apei oxigenate, urmată de extracția iodurii de indiu cu eter. Sensibilitatea metodei este de 2. 10^{-4}g In pentru o probă de 1 g.

Nazarenko, V. A. și Ravițkaia, R. V. Zavodsk. Lab., **31**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 301–1 303.

Determinarea conținutului de hidrogen al hidrocarburilor cu ajutorul neutronilor. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea hidrogenului din hidrocarburi, folosind iradierea cu neutronii proveniți dintr-o sursă Ra–Be. Se măsoară intensitatea protonilor care părăsesc substanța analizată în urma reacției dintre neutroni și nucleele atomilor de hidrogen. Conținutul de hidrogen se calculează după o formulă sau cu ajutorul unei curbe-etalon. Pentru determinare sînt necesari circa 10 ml substanță; durata determinării este de 15 min; eroarea relativă a metodei este sub 2%.

Kovar, M., Hynst, A. și Koza, F. Chem. Zvesti, **19**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 833–839.

Comportarea cromatografică, spectrometrică și la iradiere a cinci insecticide carbamice. Este descrisă aplicarea unor metode analitice moderne (cromatografie de gaze, cromatografie în strat subțire, polarografie oscilografică și spectrometrie de fluorescență) la determinarea reziduurilor unor insecticide carbamice (Carbaryl, Dimetilan, Isolan, Pyrolan și Zectran) pe alimente și furaje.

Prin combinarea metodelor arătate s-au urmărit, de asemenea, modificările chimice care au loc în aceste produse sub influența luminii solare și a radiațiilor ultraviolete cu lungimi de undă mici. S-a constatat că dintre toate produsele studiate, Pyrolanul este cel mai stabil la acțiunea radiațiilor.

Eberle, D. O. și Gunther, F. A. J. Assoc. Off. Agr. Chemists, **48**, nr. 5, oct. 1965, p. 927–937.

Determinarea agenților de suprafață anionici și cationici prin titrare antagonistă de floculare. Titrarea antagonistă presupune titrarea unui agent de suprafață ionogen cu soluția volumetrică a unui antagonist. Ionii activi ai ambilor compuși formează o combinație neutră greu solubilă în apă și ușor solubilă în majoritatea dizolvanților organici. Pentru fixarea punctului final al titrării se utilizează floculare compusului neutru și insolubil în apă, apărut în urma titrării. Metoda se aplică cu succes pentru determinarea simplă și rapidă a agenților de suprafață în produsele tehnice, fiind utilă în controlul fabricației.

Se prezintă reactivii, aparatura, modul de lucru și calculul rezultatelor.

Bennewitz, R. și Fiedler, K. Tenside, **2**, nr. 10, oct. 1965, p. 337–340.

Cristale lichide ca dizolvanți. II. Cristale lichide ca faze staționare în cromatografia de gaz-lichid

Dewar, M. J. S. și Schroeder, J. P. J. Org. Chem., **30**, nr. 10, oct. 1965, p. 3 485–3 490.

Identificarea și determinarea reziduurilor clorurate de la pesticide

Hamance, J. H., Shall, P. S. și Caverly, D. J. Analyst., **90**, nr. 1 076, noiemb. 1965, p. 649–656.

Măsurarea umidității amestecurilor de gaze după spectrele de absorbție în infraroșu

Kiseleva, M. S. și Neporent, B. S. Opt. Spektroskopiia, **19**, nr. 6, dec. 1965, p. 923–932.

Determinarea produselor din industria poliformaldehidei prin metoda cromatografiei de gaze

Sokolov, D. N. și Golovatenko, R. T. Zavodsk. Labor., **31**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 321–1 324.

Determinarea semicantitativă rapidă a fosgenului în aer

Spevak, A. și Kratochvil, V. Chem. Průmysl, **15/40**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 682–685.

Titrări radioculometrice

Braun, T., Hradil, M., Jesenak, V. și Tölgyessy, J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46**, nr. 1, 1965, p. 33–44.

DIVERSE

Pelicule dielectrice din rășini epoxi obținute prin bombardament electronic. Pelicule dielectrice subțiri din rășini epoxi au fost obținute prin bombardament electronic la energii scăzute, cu expunerea simultană a suprafeței bombardate în zona de evaporare a unei rășini epoxidice. Viteza de depunere a peliculei depinde în primul rînd de parametrii de evaporare a rășinii. Peliculele obținute în acest mod au caracteristici izolante bune și sînt stabile în atmosfera ambiantă. Prin bombardament electronic s-au preparat și depuneri alternate de rășini epoxi și plumb.

Brennemann, A. E. și Gregor, L. V. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 194–1 197.

Cercetarea folosirii bacteriilor tionice în hidrometalurgie

Golomzik, A. I. și Ivanov, V. I. Izv. Vîsșih Ucebnîh Zavadenii Țvetn. Met., nr. 5, 1965, p. 33–42.

Dimetiltereftalat sau acid tereftalic? Din *p*-xilen sau din toluen?

Realizarea fibrelor poliesterice, a căror producție industrială împlinește în acest an două decenii, constituie un exemplu de eforturi și străduințe susținute, caracteristic ritmului contemporan de dezvoltare a științei și tehnicii moderne, în realizarea de produse sintetice noi, superioare celor naturale, într-un interval de timp cît mai scurt și în condiții economice cît mai avantajoase.

În anul 1946, J. R. Whinfield a descoperit faptul că poliesterul obținut prin condensarea acidului tereftalic cu etilenglicol poate fi prelucrat sub formă de fibre cu calități superioare. Doi ani mai tîrziu, în 1948, producția de fibre poliesterice la scară semiindustrială, la un nivel de 200 t, a început să fie utilizată în amestec cu lîna la fabricarea stofelor. Peste alți doi ani, în 1950, nivelul producției a crescut la 600 t/an. Datorită calităților pe care le prezintă, producția de fibre poliesterice s-a extins rapid în următorii zece ani, atingînd pe plan mondial 114 000 t în anul 1960.

La nivelul anului 1965, producția mondială de fibre poliesterice a fost estimată la 400 000 t, iar pentru anul 1970 se apreciază că aceasta va atinge 1 150 000 t, dintr-o producție totală de fibre sintetice de circa 4 000 000 t[1].

În prezent, fibrele poliesterice se produc într-un mare număr de țări, ca Anglia (Terylen), S.U.A. (Dacron), Franța (Tergal), R. F. Germană (Diolen și Trevira), Italia (Terital), R. D. Germană (Lanon), precum și în Japonia, iar în viitorul apropiat fabricația acestor fibre se va extinde și în alte țări, ca U.R.S.S., R. P. Bulgaria, Austria, Chile, Africa de Sud etc. În țara noastră se prevede, de asemenea, construirea în cursul actualului plan cincinal a unei uzine de fibre poliesterice.

Tendințele actuale de extindere a producției de fibre poliesterice care se manifestă pe plan mondial se datoresc în principal următoarelor cauze[2]:

— perfecționările tehnologice aduse în fabricația acestora și, în special, a produselor intermediare pînă acum doi ani au permis o scădere a prețului fibrelor cu circa 20% într-un singur an (1964), iar îmbunătățirile aduse în ultimii doi ani, precum și trecerea la instalații continue de capacități mai mari (pentru acidul tereftalic capacitatea minimă economică este apreciată la 30 000 t/an) permit să se întrevadă în viitor noi posibilități de reducere a prețului fibrelor poliesterice;

— în afara utilizării acestor fibre în amestec cu lîna, în ultimul timp s-a pus la punct o tehnologie nouă pentru fabricarea de țesături, conținînd 50—65% fibre poliesterice și 35—50% bumbac, care prezintă calități deosebite în ceea ce privește menținerea formei confecțiilor, nesifonabilitatea și rezistența la uzură;

— poliesterii au început să fie utilizați la fabricarea unor piei sintetice poroase de tip Corfam, fibre cord, precum și ca material filtrant pentru țigări.

Caracteristic fabricației fibrelor poliesterice este faptul că cele două materii prime necesare, etilenglicolul și acidul tereftalic, trebuie să aibă o puritate de 99,9%. Și dacă aceasta nu constituie o problemă pentru etilenglicol, pentru acidul tereftalic — purificarea prin distilare nefiind aplicabilă datorită descompunerii acestuia chiar și sub vid înaintat — întregul efort de cercetări depus în ultimii ani pentru ieftinirea fibrelor poliesterice a fost axat în principal pe îmbunătățirea tehnologiei de fabricație a acestuia.

Pînă acum doi ani, indiferent de materiile prime folosite și de procedeul adoptat, acidul tereftalic se fabrica și se purifica sub formă de ester metilic, dimetiltereftalatul fiind mai ușor de purificat. Abia în ultimul timp a fost posibilă obținerea unui acid tereftalic liber, de puritate corespunzătoare, pentru folosirea acestuia la fabricarea fibrelor.

Pentru alegerea procedeului celui mai convenabil în anumite condiții specifice date, este necesară o trecere în revistă a tuturor procedeelor industrializate pentru fabricarea acidului tereftalic, respectiv a dimetiltereftalatului.

În funcție de materia primă de la care se pleacă, metodele de obținere se clasifică în:

Procedee pornind de la *p*-xilen

Înainte de a se trece la o descriere a acestora trebuie menționat faptul că, deși majoritatea producției de dimetiltereftalat pornește în prezent de la *p*-xilen, acesta se obține din fracțiunea C_8 din benzinele de reformare printr-o serie de procedee destul de anevoioase. Din fracțiunea C_8, etilbenzenul și *o*-xilenul se separă prin distilare fracționată, în timp ce amestecul de *m*- și *p*-xilen nu mai poate fi separat în cei doi componenți printr-o operație similară, din cauza faptului că diferența dintre punctele de fierbere ale acestora este de numai 0,76°C. De aceea, separarea *o*-xilenului se realizează prin cristalizare, prin răcire (procedeul Phillips Petroleum), prin cristalizare în prezența etilenei lichide ca dizolvant (procedeul Standard) sau prin cristalizare cu ajutorul unui produs de adiție (procedeul Oronite), toate trei procedeele necesitînd utilaje care să funcționeze la temperaturi cuprinse între −60 și −80°C. Aceste detalii, aparent lipsite de importanță pentru fabricarea acidului tereftalic, explică tendința din ce în ce mai evidentă, la o serie de instalații noi, de a întrebuința alte hidrocarburi oferite de industria de prelucrare a țițeiului, pentru a căror separare sînt necesare investiții și cheltuieli de industrializare mai reduse.

a) *Oxidarea* p-*xilenului cu acid azotic* constituie cea mai veche metodă industrială pentru obținerea acidului tereftalic, aplicată în Anglia, în S.U.A. și în Italia. Acidul obținut este esterificat la dimetiltereftalat și purificat sub această formă.

b) *Oxidarea* p-*xilenului cu aer*, metodă în cadrul căreia au apărut succesiv două categorii de procedee, și anume:

— oxidarea în două trepte;

— oxidarea într-o singură fază.

Din prima categorie fac parte următoarele procedee:

— procedeul California Research (B.P. 666709, 1952);

— procedeul Witten, aplicat în R. F. Germană și în S.U.A.

Acest procedeu, despre care literatura de specialitate afirmă că se mai aplică încă[3], constă din oxidarea *p*-xilenului la acid toluic, urmată de esterificarea acestuia cu metanol. Metiltoluatul rezultat este oxidat în continuare la monometiltereftalat, care este supus apoi unei noi esterificări pentru obținerea dimetiltereftalatului, care este apoi purificat.

Oxidarea *p*-xilenului într-o singură fază a fost pusă la punct în S.U.A. de Mid-Century-Amoco. O variantă a acestui pro-

1. * * * În: Chem. Ind., nr. 10, oct. 1965, p. 596.
2. * * * În: Chem. Ind. nr. 10, oct. 1965, p. 582.
3. * * * În: Chem. Ind. Intern., nr. 9, sept. 1963, p. 93.

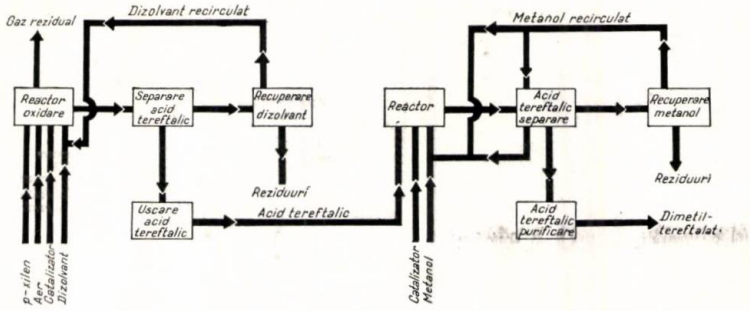


Fig. 1.

cedeu a fost elaborată de Mobil Chemical, de asemenea pentru fibre, şi o altă variantă de către General Electric pentru fabricarea de răşini poliesterice electroizolante.

Acest procedeu este aplicat în prezent în patru ţări: S.U.A. (două uzine), Japonia (trei uzine) Anglia (o uzină), la Wilton din anul 1952, şi Olanda (o uzină).

Procedeul Amoco constă din oxidarea directă — iniţial în proces discontinuu şi ulterior în proces continuu — a *p*-xilenului cu aer, urmată de esterificare la dimetiltereftalat pentru purificare (fig. 1). Oxidarea are loc în mediu de acid acetic, în prezenţa acetatului de mangan şi a bromurii de amoniu drept catalizatori, la temperaturi variind între 125 şi 275°C şi presiuni sub 40 at. Durata oxidării în proces discontinuu este de sub trei ore. Acidul tereftalic obţinut este esterificat cu metanol, în prezenţă de catalizatori. După esterificare, excesul de metanol este separat şi recirculat, iar dimetiltereftalatul obţinut este purificat pentru atingerea purităţii necesare fabricării fibrelor. Varianta Mobil Chemical foloseşte ca mediu de reacţie un amestec de acid acetic-apă, iar ca iniţiator acetatul de cobalt, în locul bromurii de amoniu. Pentru purificare nu există indicaţii precise, dar se crede că aceasta se face cu ajutorul unui dizolvant de tipul dietilenglicolului, eterului etilic sau dioxanului.

Numeroase brevete (de exemplu U.S.P. 2833816, B.P. 906035, B.P. 908011) aplică procedeul de oxidare directă amestecului de *m*- şi *p*-xilen, separînd acidul tereftalic de acidul izoftalic rezultat în paralel, cu ajutorul acidului acetic glacial sau al apei calde sub presiune. Această variantă prezintă mult interes întrucît, pe de o parte, folosirea amestecului de *m*- şi *p*-xilen permite eliminarea instalaţiilor de separare a *p*-xilenului la temperaturi joase, iar, pe de altă parte, pentru că acidul izoftalic poate fi izomerizat la acid tereftalic prin procedee care sînt industrializate [4].

În mod separat, cele două societăţi deţinătoare ale procedeelor de oxidare directă cu aer, Amoco şi Mobil Chemical, în urma eforturilor de cercetare depuse, au reuşit în anul 1965 să treacă la industrializarea acidului tereftalic liber, de o calitate corespunzătoare, pentru fabricarea fibrelor, fără să mai fie necesară trecerea lui prin faza de esterificare. În acest sens, în S.U.A. s-a pus în funcţiune în 1965 o instalaţie cu o capacitate de producţie de 34 000 t/an acid tereftalic liber de către Mobil Chemical, o instalaţie de 14 000 t/an acid tereftalic liber de către Amoco, precum şi o instalaţie de 90 000 t/an de către aceeaşi firmă, din care acidul tereftalic rezultat este parţial purificat şi parţial esterificat. Extinderea utilizării acidului liber la fabricarea fibrelor a fost atît de rapidă în S.U.A. în anul 1965, încît, dintr-o producţie totală de fibre de 170 000 t/an, 18 000 t au fost realizate pornind de la acid liber şi se apreciază că în perspectivă ponderea acidului liber va creşte [5].

În Europa se manifestă o tendinţă similară. În Anglia s-a contractat recent [6] cu Scientific Design, care a realizat şi instalaţia de dimetiltereftalat de la Wilton în anul 1952, o nouă instalaţie pentru acid tereftalic tot prin procedeul Amoco. În Italia se preconizează construirea a două noi uzine pentru fabricarea acidului tereftalic, pornind de la *p*-xilen prin procedeul Amoco. Prima, cu o capacitate de 20 000 t/an sub formă de dimetiltereftalat, urmează a fi pusă în funcţiune în anul 1967. Cea de-a doua uzină, care se va construi ulterior, va livra acid tereftalic liber cu o capacitate egală, folosind acelaşi procedeu. [8]

În R. F. Germană, însă, firma Hoechst, care producea pînă acum 20 000 t/an poliesteri pornind de la dimetiltereftalat obţinut prin procedeul Witten de oxidare în două trepte, construieşte o nouă instalaţie pentru fabricarea dimetiltereftalatului, cu o capacitate de 60 000 t/an la Gersthofen, pe baza unui procedeu de oxidare directă cu aer pus la punct în laboratoarele firmei de la Offenbach [7].

Procedee pornind de la toluen

Principalul procedeu de obţinere a acidului liber şi a dimetiltereftalatului pornind de la toluen este procedeul Raecke-Henckel, care este aplicat în următoarele ţări: R. F. Germană (o uzină), Elveţia (o uzină), precum şi în Japonia (patru uzine).

Procedeul constă din oxidarea toluenului cu aer, în prezenţa unei sări organice de cobalt drept catalizator, cu formarea de acid benzoic. Acesta este neutralizat cu hidroxid de potasiu la benzoat de potasiu, care, uscat, este amestecat cu un catalizator pe bază de cadmiu şi introdus într-un reactor, unde, sub presiune de bioxid de carbon şi sub influenţa căldurii, este supus unui proces de rearanjare moleculară în care, din doi moli de benzoat de potasiu, se formează un mol de tereftalat de potasiu şi un mol de benzen. Această reacţie, care decurge în fază solidă, are ca rezultat faptul că jumătate din cantitatea de toluen introdusă în fabricaţie să fie restituit sub formă de benzen. Acest fapt prezintă un interes deosebit în ţările în care creşterea continuă a consumului de benzen face ca toluenul, care rezultă în paralel cu acesta din instalaţiile de reformare, să devină un produs excedentar. Prin acest procedeu, nu numai că toluenul găseşte un consumator de ordinul zecilor de mii de tone anual, dar devine şi un producător de benzen, care, aşa cum s-a arătat, începe să apară din ce în ce mai deficitar.

Un alt avantaj interesant al acestui procedeu constă în faptul că, pe o aceeaşi instalaţie, oxidînd *m*-xilen la acid izoftalic, acesta se poate izomeriza cantitativ la acid tereftalic. Temperatura optimă de izomerizare este de 410—430°C şi presiunea bioxidului de carbon este cuprinsă între 3 şi 8 at, în cazul acidului izoftalic, şi 10—15 at, în cazul acidului benzoic. Randamentul de izomerizare este de 95—98% [9].

Tereftalatul de potasiu rezultat împreună cu catalizatorul sînt dizolvaţi în apă. Catalizatorul fiind insolubil, este separat prin centrifugare.

Pentru precipitarea acidului tereftalic brut, soluţia de tereftalat este tratată cu acid sulfuric. Sulfatul de potasiu rezultat ca subprodus antrenează majoritatea impurităţilor.

Prin procedeul Raecke-Henckel acidul brut trece apoi în ester metilic, pe care îl purifică ulterior prin cristalizare. Cercetările efectuate în Japonia de către societatea Mitsubishi au permis să se renunţe la această fază şi să o înlocuiască cu un proces de purificare aplicat industrial în instalaţia de la Kurosaki (fig. 2). Întrucît Japonia duce o lipsă acută de săruri de potasiu, sulfatul de potasiu rezultat este utilizat ca îngrăşământ.

Ca urmare, acidul tereftalic brut rezultat este tratat cu mici cantităţi dintr-un agent de purificare neprecizat, şi apoi spălat şi uscat.

Acidul tereftalic astfel rezultat are o puritate de minimum 99%, conţine urme de acid izoftalic şi acizi policarboxilici şi nu conţine *p*-carboxibenzaldehidă. În uzina de la Kurosaki s-au adus şi unele îmbunătăţiri reactorului de conversie a benzoatului de potasiu (J.P. 274046 şi J. P. 437852). Uzina menţionată, care dispunea de o capacitate de producţie iniţială de 7 200 t/an acid tereftalic sub formă de ester metilic, şi-a mărit anul trecut capacitatea la 20 000 t/an, din care circa 10 000 t/an merg la purificare ca acid liber pentru fibre, şi restul, de 10 000 t/an, sînt esterificate la dimetiltereftalat. Acidul liber este utilizat de firma Toyo la fabricarea fibrelor poliesterice. În prezent, societatea Mitsubishi duce tratative intense cu o serie de firme din Europa şi S.U.A., în vederea acordării de licenţe pentru fabricarea acidului liber pentru fibre [10].

În literatura de specialitate mai sînt enumerate şi alte procedee de obţinere a acidului tereftalic sau a esterului acestuia, ca

4. * * * În: Industrie du Pétrole, nr. 5, mai 1964, p. 75.
5. * * * În: Chem. Ind. nr. 10, oct. 1965, p. 596.
6. * * * În: E.C.N., 12, noiemb. 1965.
7. * * * În: E.C.N., 6 noiemb. 1964.
8. * * * În: E.C.N., 15 oct. 1965.
9. * * * În: Petroleum Refiner, nr. 11, noiemb. 1963.
10. * * * În: Chem. Eng. apr. 1965, p. 70.

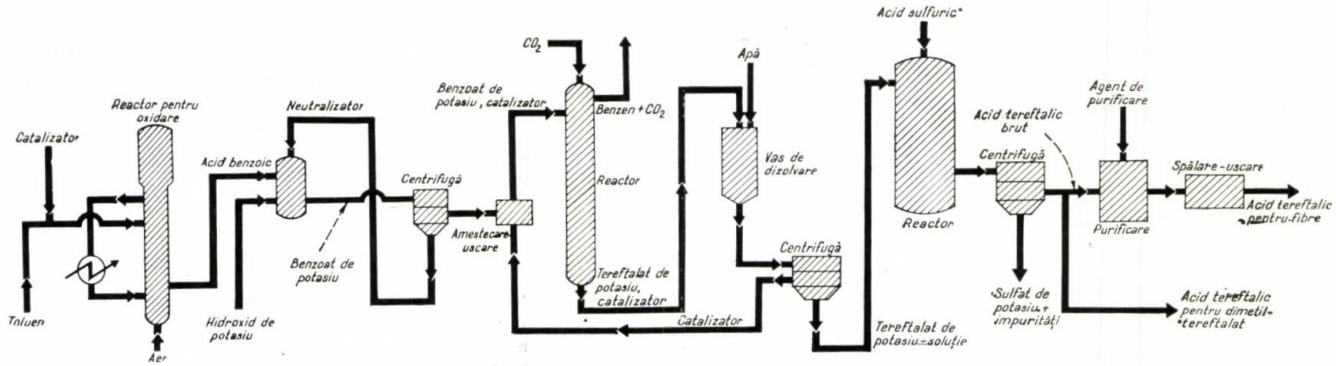


Fig. 2.

procedeul Bergbau-Forschung, Shell şi altele care nu au o rentabilitate comparabilă cu cele industrializate.

★

Din enumerarea succintă prezentată se naşte în mod firesc întrebarea care este procedeul cel mai economic pentru fabricarea acestui intermediar atît de mult discutat în ultimii ani pentru fabricarea fibrelor poliesterice: acidul tereftalic? Este evident că noile instalaţii au renunţat la oxidarea *p*-xilenului în două trepte, precum şi la faza de esterificare cu alcool metilic, în măsura în care dispun de mijloace de purificare mai economice pentru acidul liber, şi, în prezent, în acest scop există trei licenţe diferite aplicate industrial (Amoco, Mobil Chemical şi Mitsubishi). Dar cu această constatare întrebarea pusă nu a căpătat un răspuns satisfăcător. O analiză corectă nu poate fi făcută decît în condiţii speciale date de conjunctură ale unei anumite ţări şi într-o anumită perioadă. În asemenea condiţii trebuie comparate efortul de investiţii şi preţul de cost în varianta *p*-xilen + acid tereftalic (în care trebuie inclus şi efortul de investiţii pentru separarea *m*-xilenului din amestecul de *m*- şi *p*-xileni) cu varianta toluen-acid tereftalic. De asemenea este interesant de comparat costul izomerizării *m*-xilenului la *p*-xilen, cu costul izomerizării acidului izoftalic la tereftalic, întrucît în străinătate se observă o preferinţă pentru izomerizarea acizilor în locul hidrocarburilor corespunzătoare. În sfîrşit, pentru tragerea unei concluzii definitive trebuie avută în vedere balanţa de xileni şi cea de toluen.

În ceea ce priveşte controversata calitate a fibrelor, în funcţie de faptul dacă se pleacă de la acidul liber sau de la esterul metilic al acestuia, considerăm că faptul că unele uzine fabrică în prezent fibre poliesterice din acid liber, în timp ce altele fabrică fibrele pornind de la esterul metilic, dispunînd de instalaţii de capacităţi mari de producţie — poate încă neamortizate — nu constituie în final decît o situaţie de conjunctură a firmelor respective.

În Uniunea Sovietică producţia industrială globală a crescut în anii septenalului (1959—1965) cu 84 faţă de 80%, cît s-a prevăzut iniţial, realizîndu-se un indice mediu de creştere anuală a producţiei de 9,1%.

Producţia de energie electrică a crescut de la 235 miliarde kWh, în 1958, la aproape 509 miliarde kWh, în 1965.

Producţia de oţel a crescut de la 55 mil. t în 1958 la peste 90 mil. t în 1965.

Producţia de ţiţei a crescut de la 113 mil. t în 1958 la 242 mil. t în 1965, iar cea de gaze naturale de la 30 miliarde m^3, în 1958, la aproape 130 miliarde m^3, în 1965.

În cursul septenalului producţia industriei chimice a crescut cu 150%, iar cea a industriei uşoare şi alimentare cu 50%. De asemenea s-au construit şi pus în funcţiune peste 5 500 mari întreprinderi industriale.

În primul an al noului cincinal, 1966, investiţiile vor spori cu 6,3% faţă de anul 1965. În acest an veniturile reale ale populaţiei vor creşte cu 6,5%, adică de două ori mai mult decît creşterea medie anuală în perioada 1959—1965.

★

În R. P. Polonă în cursul anului 1965 s-a construit şi pus în funcţiune la Cieszyn o uzină de coloranţi pe baza unor proiecte proprii. Cea mai mare parte a utilajelor şi instalaţiilor a fost realizată de industria constructoare de maşini din R. P. Polonă.

★

Pe plan mondial, în ultimii doi ani s-a construit un mare număr de instalaţii de cracare pentru obţinerea etilenei, ca urmare a utilizărilor multiple şi mereu în creştere ale acestei olefine pentru polietilenă, etilenoxid, clorură de vinil etc. Paralel cu etilena, însă, rezultă pentru fiecare tonă din aceasta 0,75 t propilenă, pentru care pînă în prezent nu s-au găsit debuşeuri corespunzătoare. Pentru valorificarea ei, Phillips Petroleum a pus la punct un nou procedeu denumit Triol, prin care propilena este supusă unei disproporţionări la etilenă şi *n*-butenă, cu un grad de conversie de 40% şi cu un randament, în cele două hidrocarburi menţionate, de 95%. Conversia are loc la temperaturi cuprinse între 100 şi 200°C în prezenţă de hexacarbonil de molibden, hexacarbonil de tungsten şi oxid de molibden pe suport de alumină. Procedeul a fost aplicat industrial.

★

Un nou material ceramic rezistent la acţiunea fluorului pînă la temperaturi de 1 000°C şi la acţiunea calciului topit (900°C) a fost recent realizat. Acest material conţine în principal o fluorură de calciu foarte densă şi a fost iniţial utilizat la extracţia uraniului şi a plutoniului în condiţii de temperaturi ridicate şi sub acţiunea corosivă a acidului fluorhidric. Comportarea bună a acestui material a permis extinderea utilizării lui şi în alte domenii ale chimiei. Recipientele din fluorură de calciu se confecţionează prin metodele uzuale de fabricare a produselor ceramice.

★

Deszăpezirea aeroporturilor a devenit o problemă din ce în ce mai acută, ţinînd seamă de creşterea volumului transporturilor aeriene şi de costul curăţării mecanice a zăpezii. Clorura de sodiu şi clorura de calciu nu sînt adecvate datorită acţiunii corosive puternice pe care o au aceste produse asupra aliajelor uşoare folosite în aviaţie. Cercetările recente făcute în străinătate au dus la concluzia că se pot folosi cu rezultate bune următoarele produse: un amestec conţinînd 75% fosfat tripotasic şi 25% formamidă sau un amestec conţinînd 22—29% uree şi 71—78% azotat de amoniu. Ambele produse se aplică în cantităţi de 60 g/m^2.

★

În U.R.S.S. s-au efectuat cercetări cu privire la acțiunea de sinergism a amestecului de produse tensioactive. Din experiențele efectuate a rezultat că un amestec alcătuit dintr-un produs tensioactiv cu greutate moleculară mare și un produs tensioactiv cu greutate moleculară mică prezintă proprietăți superioare oricăruia dintre cei doi componenți. Cercetările efectuate s-au axat în special pe proprietățile tensioactive ale acizilor sulfonici proveniți din fracțiuni petroliere cu greutăți moleculare mari și mici.

★

În anul 1964 a fost pusă în funcțiune prima instalație industrială de fabricare a acidului acetic din metanol și oxid de carbon în R.F. Germană, folosind procedeul BASF. Acest procedeu folosește drept catalizator carbonilul de cobalt activat de iod, fapt care permite realizarea sintezei în condiții de presiune și temperatură care să nu deterioreze instalația prin coroziune. Capacitatea noii instalații este de 12 000 t/an. Reactorul propriu-zis protejat în interior cu un strat de oțel inoxidabil funcționează în proces continuu. Deși reacția este exotermă, ea necesită un ușor aport de căldură care se realizează prin introducerea metanolului preîncălzit la 40—80°C.
Acidul acetic brut obținut împreună cu gazele nereacționate sînt răcite, condensîndu-se acidul acetic brut. Prin detentă gazele nereacționate sînt separate și reciclate. Pentru reținerea iodurii de metil formate pe seama activatorului gazele sînt spălate cu alcool metilic. Distilarea acidului acetic brut se face într-o instalație continuă alcătuită din cinci coloane. Cu ajutorul acestora se separă subprodusele rezultate și se recuperează catalizatorul de cobalt. Acidul acetic rezultat are o puritate de minimum 99,8%, cu un conținut în apă sau în substanțe reducătoare exprimată în acid formic de sub 0,03% fiecare. Randamentul în acid acetic este de peste 90% față de alcool metilic și de 70% față de oxid de carbon. Procedeul permite utilizarea unui alcool metilic brut ca materie primă.

★

În anul 1965 a fost pusă în funcțiune în cadrul Combinatului chimic de la Tisa, R. P. Ungară, o nouă instalație pentru fabricarea acidului sulfuric cu o capacitate de producție de 100 000 t/an acid sulfuric monohidrat. Costul acestei instalații este estimat la 150 mil. forinți. Tot în cursul anului trecut s-a extins capacitatea de producție a instalației de superfosfat din cadrul aceluiași combinat la 400 000 t/an. Costul acestei extinderi este estimat la 150 mil. forinți.

★

În regiunea Novosibirsk din U.R.S.S. s-a descoperit un important zăcămînt de gaze naturale care conține circa 70% fracțiuni ușoare. Capacitatea de producție a puțului forat este de 200 000 m^3/zi.

★

În Uniunea Sovietică profesorul A. Amerin a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea acidului sulfuric. Pe baza cercetărilor făcute s-a ajuns la concluzia că noul procedeu nu prezintă avantaje numai din punctul de vedere al securității muncii, ci și din punct de vedere economic. Noutatea procedeului constă în trecerea directă a trioxidului de sulf din filtre, în camerele de contact, fără să mai treacă prin fazele de spălare și uscare, unde se degajă vapori de acid periculoși. Acest fapt duce la o reducere a numărului de utilaje necesare unei instalații. După un calcul economic efectuat rezultă că procedeul Amerin permite realizarea unei instalații cu o capacitate de producție de 360 000 t/an, cu 3,5 mil. ruble mai puțin decît o instalație cu o capacitate similară folosind procedeul clasic. La Voskreskansk se va construi prima uzină de acid sulfuric folosind noul procedeu.

★

La Nünchritz, în R. D. Germană, se produce o gamă largă de siliconi, uleiuri, rășini și cauciucuri. Uleiurile siliconice produse de această uzină sînt utilizate ca lichide purtătoare de căldură, lichide dielectrice, lichide pentru transmisia presiunii, lubrifianți pentru temperaturi-limită (—50 pînă la +200°C), antispumanți, pelicule pentru întreținerea mobilelor și a caroseriei de automobile, agenți de impregnare, în special pentru fibrele sintetice, agenți de hidrofugare pentru zidărie etc. Uleiurile siliconice produse sînt, de asemenea, utilizate în medicină și cosmetică.
Cauciucurile siliconice realizate în această uzină sînt folosite la fabricarea de tuburi flexibile pentru transfuzii de sînge, precum și la fabricarea de racorduri rezistente la temperaturi scăzute sau ridicate.

★

Firma vest-germană Hoechst a contractat cu o firmă austriacă construirea unei uzine pentru fabricarea fibrelor poliesterice în Austria. Costul uzinei este estimat la 3 mil. dolari, iar durata construcției — la doi ani. Prin realizarea acestei uzine consumul intern de fibre poliesterice al Austriei va fi acoperit din producția proprie.

★

În R. P. Polonă, la Police, se va construi un important complex pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Primele instalații ale acestui complex sînt prevăzute a fi puse în funcțiune în anul 1969. La Police se vor amenaja și instalații portuare corespunzătoare, care vor permite manipularea mai multor milioane de tone de materii prime și produse finite anual.
Pentru asigurarea aprovizionării cu roci fosfatice, R. P. Polonă a încheiat recent acorduri de lungă durată cu Tunisia, Maroc și Republica Arabă Unită.

★

În cursul acestui an, la complexul chimic de la Tarnow, din R. P. Polonă, va fi pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea nitrilului acrilic, cu o capacitate de producție anuală de 6 000 t.
Procedeul folosit, precum și utilajele necesare au fost achiziționate de la Ugine — Franța.

★

La Troisdorf în R. F. Germană, se construiește o instalație pentru fabricarea dicloretanului prin oxiclorurarea etilenei, cu o capacitate de producție de 72 000 t/an, folosind licența Goodrich. Instalația va fi montată în cursul acestui an.

★

Industria petrochimică bulgară se va dezvolta în anii acestui cincinal la Burgas, pe malul Mării Negre, unde rafinăria existentă va livra gaze și fracțiuni ușoare pentru realizarea produselor petrochimice. În cadrul complexului care se va construi se prevăd următoarele instalații:

— o instalație de cauciuc sintetic de tip butadien-stirenic, cu o capacitate de producție de 15 000 t/an care va cuprinde și o instalație de 20 000 t/an stiren, precum și 5 000 t latex și alte chimicale. Instalația va fi livrată de U.R.S.S. și va intra parțial în funcțiune în 1968;

— o instalație de fenol prin procedeul cumen, care este în cea mai mare parte realizată. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 30 000 t/an fenol și 18 000 t/an acetonă. Această instalație care va acoperi necesarul Bulgariei în fenol și acetonă pentru industria coloranților, lacurilor, vopselelor și a celei de medicamente este realizată cu ajutorul Uniunii Sovietice și va fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul acestui an;

— o instalație pentru producția de aromatice, cu o

capacitate de producţie de 22 000 t/an benzen şi 4 000 t/an toluen, care este livrată tot de către Uniunea Sovietică. Şi această instalaţie urmează să fie pusă în funcţiune pînă la sfîrşitul acestui an;

— o instalaţie de polietilenă, cu o capacitate de producţie de 24 000 t/an, care va fi livrată de un grup de firme engleze. Această instalaţie urmează să fie pusă în funcţiune pînă la sfîrşitul anului 1967.

★

Uzina pentru prelucrarea produselor rezultate din lemn de la Zalegerszeg, din R. P. Ungară, foloseşte 85 de materii prime şi produce 27 de produse finite diferite. Printre altele, această uzină prelucrează şi acele de pin, uleiul rezultat fiind exportat în R. F. Germană, Elveţia, Olanda.

★

În R. P. Ungară, în apropierea combinatului de la Veszprem, s-a descoperit un important zăcămînt de bauxită, avînd o adîncime de 60 m. Conţinutul în oxid de aluminiu al acestui zăcămînt este de 72%. R. P. Ungară este o mare producătoare de bauxită, ocupînd locul şapte în lume. O parte din producţia de bauxită a R. P. Ungare este exportată în special în U.R.S.S. şi în R. S. Cehoslovacă. Extracţia de bauxită este prevăzută să crească în anii viitori urmînd să atingă, la nivelul anului 1980, 3—3,5 mil. t. Pentru creşterea producţiei, în ultimii ani s-au acordat investiţii importante acestui sector: 400 mil. forinţi în anul 1964 şi 590 mil. forinţi în anul 1965.

★

În cursul următorilor doi ani se vor efectua mari lucrări de extindere a capacităţilor de producţie ale Combinatului chimic Karl Marx din apropiere de Varna, din R. P. Bulgaria. Astfel, capacitatea de producţie a carbonatului de sodiu se va mări cu 50%, atingînd 1 100 t/zi prin construirea unei noi instalaţii de sodă. Producţia de clor va spori, de asemenea, de la 12 000 la 40 000 t/an, prin construirea unei electrolize. Principalul consumator de clor în următorii ani este clorura de vinil. Utilajul necesar noilor unităţi va fi livrat în cea mai mare parte de către U.R.S.S.

★

În cursul actualului plan cincinal, industria chimică a R. P. Ungare va cunoaşte o mare dezvoltare. Astfel, prin construirea noilor instalaţii de la Combinatul chimic de la Borşod, pentru fabricarea de îngrăşăminte chimice, achiziţionate din Belgia, capacitatea totală de producţie de îngrăşăminte chimice a R. P. Ungare se va dubla în perioada 1964—1967, atingînd 450 000 t/an. Prin mărirea capacităţii de producţie de îngrăşăminte chimice la uzina de la Pet, pe baza instalaţiilor achiziţionate din Anglia, Danemarca şi Belgia, se vor construi noi capacităţi de producţie care vor permite ca în anul 1968 capacitatea pentru îngrăşămintele azotoase să atingă 300 000 t/an. La Combinatul chimic de la Borşod capacitatea de producţie pentru policlorura de vinil se va mări de la 6 000 la 30 000 t/an.
La Budapesta se va construi o instalaţie pentru fabricarea bicromatului de sodiu livrată de R. F. Germană.

★

R. S. Cehoslovacă a stabilit recent o cooperare în proiectarea, cercetarea şi schimbul de tehnologii în industria petrochimică pe o durată de 10 ani, cu un grup de firme din R. F. Germană.

★

Consumul mondial de azot pentru agricultură în anul 1964/1965 a atins 16,6 mil. t. Pentru anul 1965/1966 se apreciază că acesta va atinge 19 mil. t. Producţia mondială de uree în 1963 a atins 2,2 mil. t, iar pentru anul 1966 se apreciază că va atinge 4 mil. t. Din întreaga producţie de uree 80% este utilizată ca îngrăşămînt.
Producţia mondială de amoniac în anul 1963/1964 a atins 17,5 mil. t N. Această producţie a fost realizată în proporţie de 42% plecînd de la gaze naturale, 27% de la gaze de rafinărie şi produse petroliere lichide, 26% de la cărbuni şi gaze de cocserie de 5% de la hidrogen electrolitic.

★

Societatea italiană ANIC (din grupul ENI) a semnat un acord comercial cu Consiliul chinez pentru dezvoltarea comerţului exterior, privind livrarea a 60 000 t sulfat de amoniu şi 32 000 t uree în valoare de 3 420 mil. lire.
R. P. Chineză va importa, de asemenea, din Italia o rafinărie de petrol, compresoare şi pompe centrifuge.

★

La Shanghai a intrat în funcţiune o nouă instalaţie industrială pentru fabricarea politetrafluoretilenei.

★

În cursul anului 1964, exporturile produselor firmei engleze I.C.I. în R. P. Chineză s-au cifrat la peste 1 000 000 lire sterline. Împreună cu firma Simon Carves Ltd., I.C.I. au semnat un acord pentru livrarea în 1966 a unei uzine de polietilenă în R. P. Chineză.

★

Firmele japoneze au încheiat un acord pe termen lung cu organizaţiile comerciale din R. P. Chineză, care prevede livrarea a circa 200 000 t clorură de amoniu anual, începînd cu anul 1965.

★

Societatea Le Nickel a încheiat un acord cu organizaţiile comerciale din R. P. Chineză pentru livrarea a 9 300 t nichel pînă în 1968. La cererea beneficiarului, aceste exporturi vor putea fi mărite cu 20% anual.

★

În anul 1959 producţia totală de îngrăşăminte a R. P. Chineze s-a cifrat la 1,8 mil. t. În anul 1965 producţia chineză de îngrăşăminte chimice s-a ridicat la 5 mil. t.

În anul 1965 au intrat în funcţiune noi unităţi industriale, printre care patru uzine de îngrăşăminte fosfatice, cu o capacitate totală a producţiei de 440 000 t. În anul 1965 R. P. Chineză a continuat importurile de îngrăşăminte. Japonia a fost principalul exportator de îngrăşăminte azotoase (2 000 000 t) spre R. P. Chineză.
În cursul anului 1966 vor intra în construcţie patru uzine contractate în străinătate (una în Anglia, una în Olanda şi două în Italia). Principala materie primă a noilor uzine este gazul natural.
Sînt în curs tratative de achiziţionare din import a unor noi instalaţii de îngrăşăminte şi în special de uree.

★

A fost semnat un contract între Iordania şi R. S. F. Iugoslavia pentru exportul a 50 000 t fosfat brut iordanian în Iugoslavia. Sînt în curs tratative pentru vînzarea de fosfat brut din Iordania în Turcia şi Italia.

★

La Combinatul chimic din Zalusi (R. S. Cehoslovacă) va intra în funcţiune o nouă instalaţie pentru producţia alcoolului octilic. Noua instalaţie se montează pe baza unui contract încheiat cu firmele de specialitate japoneze pe baza unui brevet japonez.

★

În apropiere de Istambul se construieşte un mare complex petrochimic. Noul complex va produce polietilenă, policlorură de vinil, polistiren, poliacrilonitril, dodecilbenzen, negru de fum şi cauciuc sintetic. Valoarea investiţiilor pentru noul complex petrochimic turc va fi de 20 000 000 lire sterline. Investiţia se face pe bază de credit din partea guvernului englez.
În prima parte a construcţiei va intra în funcţiune o fabrică de polietilenă, cu o capacitate de 12 000 t/an. Valoarea fabricii de polietilenă se ridică la 1 750 000 lire sterline.

Cărți noi

SANIELEVICI, H. și FLORU, L.

Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților.
Editura tehnică, București, 1965, 354 p., 20 anexe, format 205 × 140 mm.

Dezvoltarea impetuoasă în țară a procedeelor bazate pe sinteze organice impune și existența unei literaturi tehnice legate de acest domeniu, pentru completarea cunoștințelor celor ce lucrează în această industrie. Printre alte cărți editate de Editura tehnică în acest scop, se înscrie și prezenta lucrare care completează literatura în domeniul sintezei de laborator a intermediarilor aromatici și a coloranților.
Autorii au urmărit să prezinte cît mai multe date legate de practică pentru realizarea directă în laborator a acestor produse, pe baza indicațiilor cuprinse în lucrare. Pentru aceasta, au folosit un foarte bogat material verificat în practică — procese de fabricație, brevete verificate, precum și lucrări proprii. De asemenea, pentru a se ușura mult munca celor interesați, permițîndu-le să utilizeze indicațiile de preparare cuprinse atît pentru obținerea compușilor descriși, cît și pentru multiple noi sinteze de alți compuși aromatici, în „anexe" au fost prezentate numeroase căi de sinteză a diferitelor produse, specificîndu-se condițiile de sinteză indicate în cuprinsul lucrării. Ca urmare, lucrarea nu cuprinde numai descrierea sintezei a circa 180 de produse intermediare și a circa 100 de coloranți (după tabla de materii), ci a unui număr mult mai mare de compuși organici.
Descrierea sintezelor este foarte precisă, cuprinzînd toate amănuntele care au importanță practică și care influențează asupra calității produsului sau randamentelor. Prin aceasta, lucrarea se deosebește net de alte lucrări similare în care se indică numai parametrii principali — concentrații și temperaturi, omițîndu-se tocmai amănuntele care afectează sinteza. Faptul că s-a acordat o atenție specială metodelor de control al sintezei sau calității produsului, completînd lucrarea și cu un capitol de analize tehnice care se fac în acest domeniu, denotă că s-a căutat să se prezinte un material complet și foarte util.
Sintezele intermediarilor sînt clasificate după operația principală în sinteză — sulfonare, nitrare, halogenare etc., în total fiind expuse 14 clase de sinteze diferite. Sintezele de coloranți au fost grupate după clasa în care fac parte diverșii coloranți, a căror preparare este descrisă, în total fiind expuse nouă clase care cuprind cei mai importanți coloranți.
Prin modul cum a fost întocmită această culegere de sinteze, ea prezintă interes pentru cercetătorii din institute și laboratoarele uzinelor cu acest specific.

ALBERT, F., IANU, A. și MĂRCULEȚIU, V.

Tabelele chimice în practica analitică.
Editura tehnică, București, 1965, 398 p., 110 tab., format 205 × 140 mm.

Lucrarea cuprinde o serie de tabele cu date de primă necesitate pentru analiști. Autorii nu s-au limitat numai la date pentru metodele «clasice» folosite în practica analitică, ci au cuprins și date pentru metode mai noi, ca, de exemplu, complexometria și analize cu ajutorul schimbătorilor de ioni.
Cele mai numeroase tabele se referă la diverse metode volumetrice și la analiza gravimetrică. Sînt indicate noile mase atomice (1961) pe baza cărora au fost recalculate și masele echivalente folosite în titrimetrie. Totuși apare contrastant faptul că masele moleculare, ca și factorii analitici și cei stoichiometrici, care sînt prezentați în cadrul tabelelor necesare metodelor gravimetrice, sînt date după vechile valori ale maselor atomice (1958).
Sînt prezentate numeroase tabele referitoare la densități de soluții apoase uzuale, precum și la cele mai răspîndite metode volumetrice. În aceeași măsură ar fi trebuit, poate, extinse și tabelele referitoare la produsele de solubilitate ale precipitatelor.
Tabelele referitoare la diverși indicatori și soluții-tampon sînt foarte utile și complete pentru practica curentă de laborator, precum și datele referitoare la solubilitățile în apă și în medii neapoase ale celor mai importante săruri.
Capitolul cu privire la analizele de gaze cuprinde tabele referitoare la densități, presiuni, reduceri de volum la condiții normale, adsorbanții folosiți în aceste metode etc.
Cea mai mare parte dintre tabelele prezentate se referă la analize în chimia anorganică, tabelelor privitoare la analize în chimia organică acordîndu-li-se un spațiu incomparabil mai mic. În obiectivul autorilor nu au intrat tabele referitoare la analizele fizico-chimice.
În carte mai sînt introduse o serie de date diverse legate de practica de laborator și care sînt utile chimiștilor din laboratoarele analitice sau de cercetare.

STERBACEK, Z. și TAUSK, P.

Mixing in the chemical industry
(Amestecarea în industria chimică),
Pergamon Press, Oxford, London—Edinburgh — New York — Paris,— Frankfurt, 1965, 389 p., format 160 × 235 mm.

În colecția «International Series of Monographs in Chemical Engineering» a fost publicată recent traducerea engleză după lucrarea din limba cehă «Amestecarea în industria chimică», revăzută și completată pe baza documentării apărute pînă la sfîrșitul anului 1961.
Cartea sumarizează majoritatea informațiilor asupra amestecării, dintre care foarte multe au fost publicate în periodice, astfel încît este un prețios ajutor pentru aceea care, în diferite domenii de activitate, vin în contact cu diverse aspecte ale problemei amestecării.
Primele patru capitole din carte se referă la fundamentări teoretice ale amestecării. Aici sînt expuse procesele hidrodinamice și teoriile amestecării, calcularea puterilor furnizate de amestecătoare mecanice, influența amestecării asupra acelor operații unitare în care este aplicată mai frecvent, cum ar fi, de exemplu, transferul de căldură, transferul de masă sau diverse reacții chimice omogene sau eterogene și, în final, procedee de trecere la o scară superioară. Capitolul șase completează capitolele teoretice printr-o descriere a celor mai importante amestecătoare folosite la amestecarea gazelor, lichidelor, pastelor și materialelor plastice etc. De asemenea, sînt arătate preparările diferitelor tipuri de dispersii și suspensii. Ultimul capitol se referă la aplicațiile amestecătoarelor și cuprinde și unele exemple de calcul practice.
Cartea conține, pe lîngă o listă de cîteva sute de referiri bibliografice, și o listă de 64 de nume și adrese de fabricanți de utilaje de amestecare, din Europa și S.U.A.
Scrisă la un nivel superior, bine documentată și clar expusă, cartea poate fi consultată cu folos atît de studenții din facultățile de chimie industrială (inginerie chimică), cît și de cei care lucrează în producție, cercetare sau proiectare și sînt interesați în probleme de amestecare.

Cărți noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei chimice și petroliere

Francis, A.	Liquid-Liquid Equilibriums	J. Wiley, London, 1963
Germain, J. E.	Catalise hétérogène	Dunod, Paris, 1964
Charlot, G.	Analyse qualitative rapide des cations et des anions	Dunod, Paris, 1963
Goroscenko, I. G.	Himiia niobia i tantala	Niakova Dumka, Kiev, 1965
Lurie, I. I.	Spravocinik po analiticeskoi himii	Izdatelstvo « Himiia » Moskva, 1965
Sebba, F.	Ionnnia flotația	Izdatelstvo Metallurghiia, Moskva, 1965
Cramer, F.	Papierchromatographie	Verlag Chemie, Weinheim, 1962
Lange, B.	Kolorimetrische Analyse	Verlag Chemie, Weinheim, 1964
Crăfts, A. S.	The Chemistry and Mode of Action of Herbicides	J. Wiley, London, 1961
Șaronov, G. P.	Primenenie prisadok s maslam dlea ufkcrenia prirabotki dvigatelei	Izdatelstvo « Himiia » Moskva, 1965

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 43404

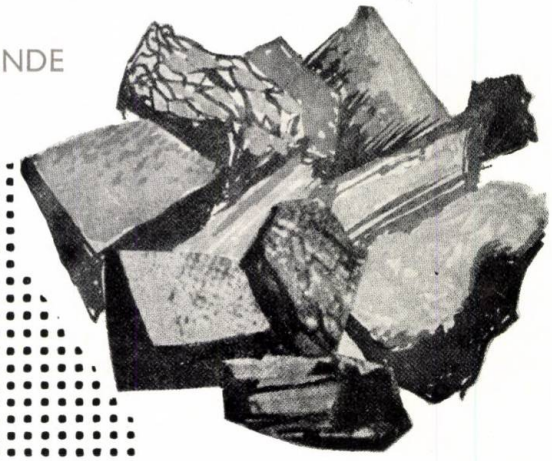
MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE



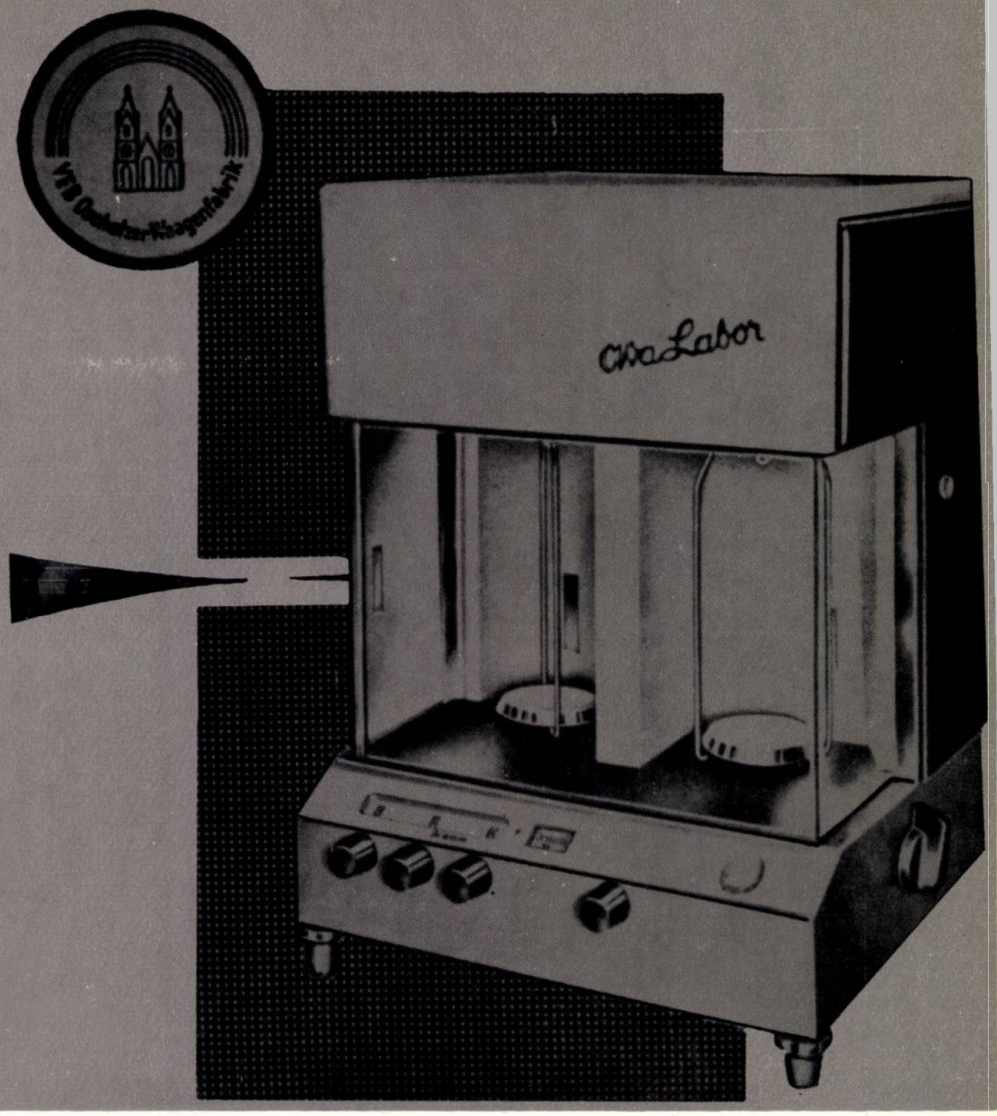
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietat an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piața Rosetti; Postfach 802
Telex: 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

Balanţe de precizie „OWA-LABOR"

Seria standardizată de tipuri 705 — 02 la 705 — 05



Această serie de tipuri s-a realizat în condiţiile unei standardizări maxime. Ea cuprinde patru tipuri cu caracteristici tehnice de măsurare diferite, ceea ce permite utilizarea acestor balanţe în diverse scopuri. Balanţele se pot folosi la determinarea unor greutăţi necunoscute şi la efectuarea unor cîntăriri comparative. Cîntăriri de precizie pînă la greutatea maximă de 200 g. Greutăţile se aplică în mod mecanic.
Marile avantaje ale acestor balanţe asigură o cîntărire rapidă şi exactă.

EXPORTATOR:

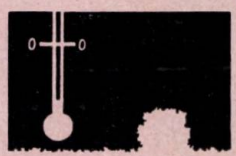
Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H.
Berlin C. 2,
Schicklerstrasse 7

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PHÖNIX ARMATUREN

Noi livrăm armături speciale cu dimensiuni după ASA şi DIN, precum şi după prescripţiile de livrare internaţionale şi germane, din fontă cenuşie specială, oţel de îmbunătăţire, respectiv oţel turnat, oţel, respectiv oţel turnat termostabil, materiale rezistente la temperaturi scăzute şi foarte scăzute, oţeluri antiacide crom-nichel, forjate şi turnate, ca de exemplu: robinete de închidere, robinete de reglare, robinete de reglare fină, robinete cu mai multe căi, supape, armături telecomandate (acţionate prin servomotoare rotative sau cu piston), robinete cu burduf ondulat cu cutie de etanşare de siguranţă la care partea de acţionare poate fi schimbată în exploatare, sub presiune. Armături pentru conducte de măsură, ca de exemplu robinete pentru diafragme, robinete bloc, recipiente de compensare, robinete de toate tipurile pentru instalaţii frigorifere, precum pentru lichefierea şi separarea gazelor, şi pentru, rafinării, indicatoare pentru nivele de lichide prin reflexie şi transparente, indicatoare magnetice, indicatoare de interfeţe, robinete miniaturale.

PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ



A FRIGULUI

A ŢIŢEIULUI

ŞI A GAZELOR NATURALE

PHÖNIX ARMATUREN-WERKE BREGEL GMBH

6 Frankfurt am Main-Rödelheim · Kirschbaumweg 6 · Tel. 78 00 41
Fernschreiber 041 1013

ASOCIAŢIA MĂRCILOR
DE PRODUSE FARMACEUTICE ŞI CHIMICE

117 Berlin • Telex 011674

Medicamente
din
Republica
Democrată
Germană

Uzina de anvelope VICTORIA

FLOREȘTI — Raionul Cîmpina
Reg. Ploiești — Tel. 1.26.35
interurban 2, Cîmpina, 107 Băicoi

produce

ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER, PENTRU

Biciclete

22 × 1.1/4″ T. S.
26 × 1.1/4″ T. S.
26 × 1.1/2″ T. S.
28 × 1.1/2″ T. S.
28 × 1.1/2″ T. C.
26 × 2″ T. C.

Motociclete, scutere și motorete

23 × 2,25″
3,00 — 14″, 16″ și 19″
3,25 — 16″, 18″ și 19″
3,50 — 16″, 18″ și 19″
2,75 — și 3,75 — 19″
4,00 — 19″

Autoturisme și autoutilitare

5,00; 5,50 } — 16″
6,00; 6,50 }
5,20—12″, 13″ și 14″
5,60; 5,90 } — 13″ 14″ și 15″
6,40 }
6,70—13″ și 15″

Autocamioane, troleibuze și remorci

8,25—15″ și 20″
9,75—18″
7,50; 9,00 } — 20″
9,75 }
12,00—20″ și 24″

Agricole

4,00—19″
32 × 8
7,50—20″ Tractor
12,00—38″
14,00—38″

COMBINATUL CHIMIC–FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

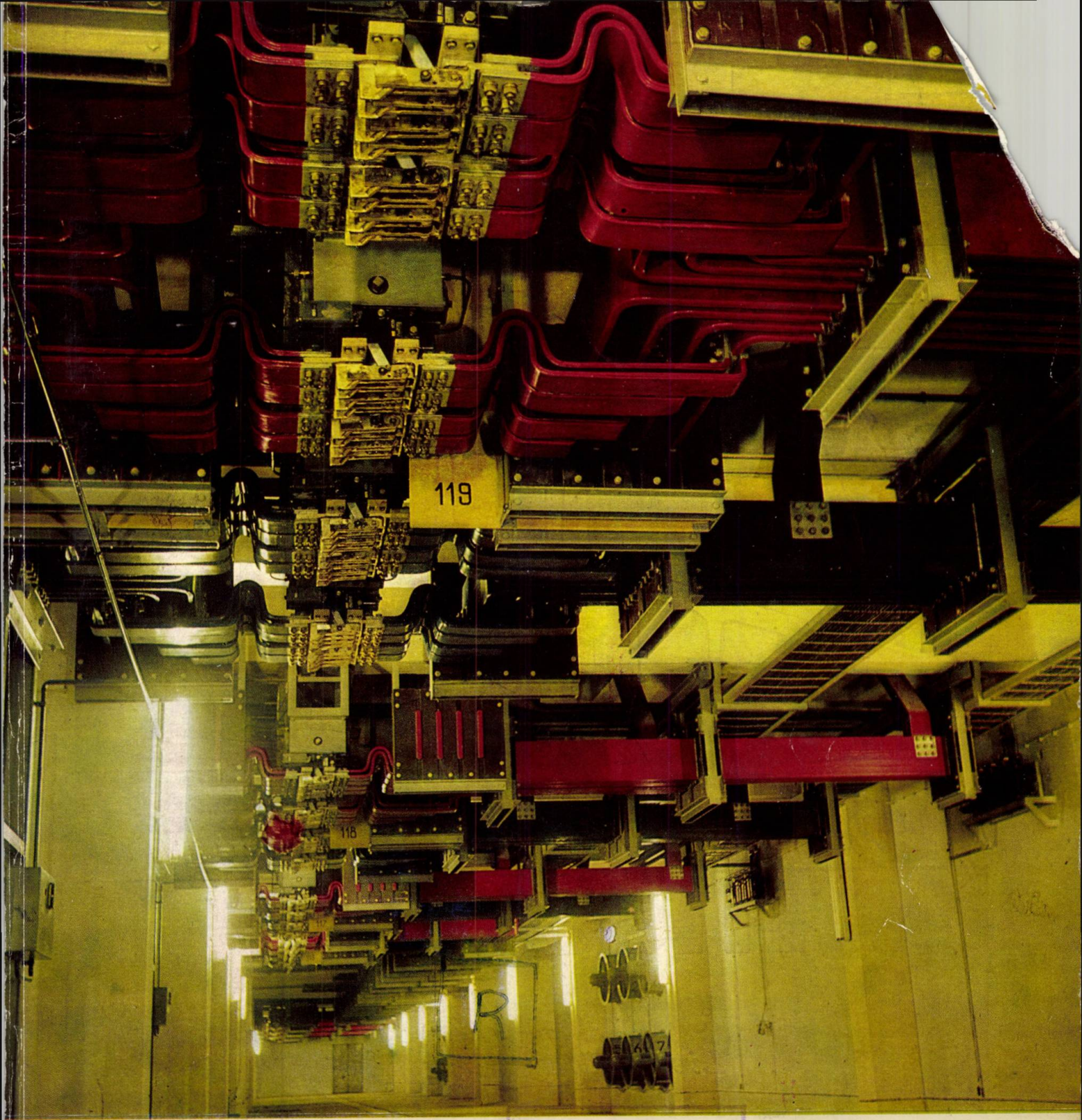
N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.



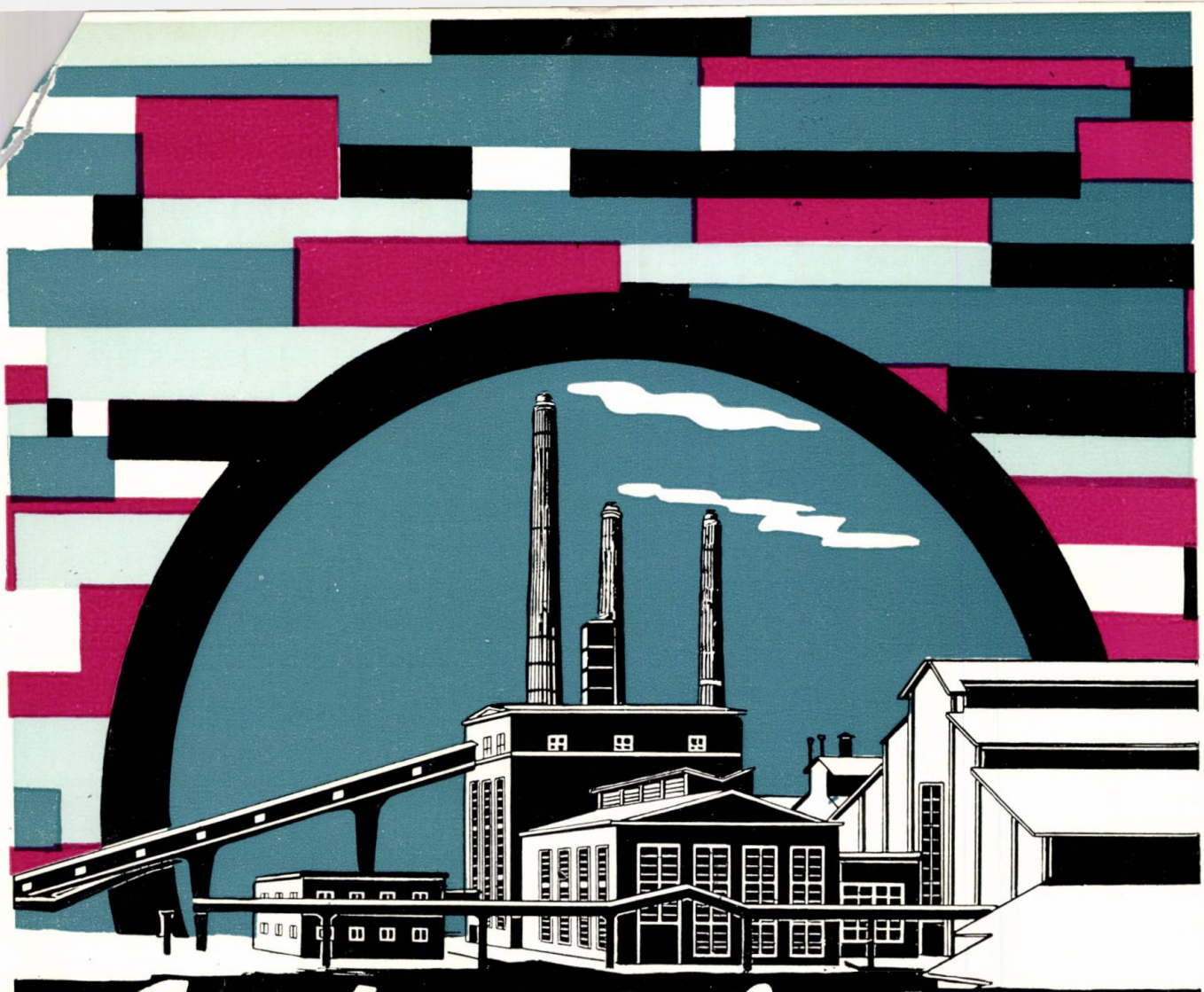
E 1446

REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

5

MAI 1966 • VOL. 17 • Pag. 263 – 326 BUCUREȘTI • ROMÂNIA



Combinatul chimic TÎRNĂVENI

Livrează:

Carbid
Bicromat de sodiu
Sodă caustică
Hîrtie fotografică «Arfo» cu emulsie pe bază de BrAg
Hipoclorit de sodiu
Clorură de calciu calcinată şi hidratată
Acid sulfuric tip D
Sulfat de aluminiu
Alaun de amoniu tehnic şi farmaceutic
Sulfat de sodiu tehnic şi farmaceutic
Policlorură de vinil
Plăci de faianţă albe şi colorate
Vase de gresie antiacide
Tuburi de canalizare din gresie
Cărămizi antiacide
Inele Raschig
Plăci de pardoseală

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

E 1446

REVISTA DE CHIM

Cuprins

I. MOLDOVAN, E. IONESCU, M. MAN și M. ESAYAN — 263—270 — Cristalizarea sărurilor de potasiu în sistemul de săruri reciproce $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$

A. SPILIADIS, M. HILSENRATH, V. CORNEA, E. BALTĂ, G. MOLĂU, E. TEODORESCU și L. PREDESCU — 271—279 — Coloranți pentru fibre sintetice. Nota 5. Diazotarea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului

C. MĂTASĂ și E. NICULESCU — 280—283 — Ierbicide obținute din uree

T. BOTA, D. SIRETEANU și J. HERȘCOVICI — 284—286 — Determinarea impurităților de sulf în produse organice lichide

*** — 287—289 — Pentru fabricarea plastifianților, alcooli grași liniari sau ramificați

E. KONCZ — 290—292 — Epurarea apelor reziduale de la fabricarea îngrășămintelor azotoase și a produselor chimice de la Combinatul chimic—Craiova

H. GRIGORIU, GH. LELESCU și V. KRAFT — 293—303 — Modelul matematic al planului unei întreprinderi chimice

R. POPESCU și P. TOMI — 304—306 — Analiza prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a unor derivați cloruraţi din seria $C_1—C_3$

PROTECȚIA MUNCII

A. ȘTEFĂNESCU și L. STĂNESCU — 307—309 — Determinarea gaz-cromatografică a 3,4-benzpirenului și 1,2,5,6-dibenzantracenului, substanțe cancerigene din aer la fabricarea negrului de fum

SCURTE COMUNICĂRI

D. BERȘADSCHI și V. ȘTEFAN — 309 — Cromatografia de repartiție gaz-lichid a amestecului tricloretilenă-acid monocloracetic

D. BERȘADSCHI și V. ȘTEFAN — 309—310 — Cromatografia de repartiție gaz-lichid a amestecurilor de dizolvanți: metilciclohexan-acetonă și sulfură de carbon—metanolacetonă

G. BALICA și M. SAVU — 310—311 — O nouă metodă de dozare a cromaților

G. BALICA și M. SAVU — 311 — Contribuții la dozarea anhidridei cromice în prezența Fe^{3+} în soluții azotice

D. CEAUȘESCU și L. VLAD — 311—312 — Un indicator mixt superior pentru mercurimetrie

E. RAMONTIAN și L. MORARU — 312 — Formarea 1-(3,4-dihidroxifenil)-2-izopropilamino-metoxi-etanolului

CRONICĂ

313—314

DOCUMENTARE

315—323

INFORMAȚII ECONOMICE

324

CĂRȚI NOI

325

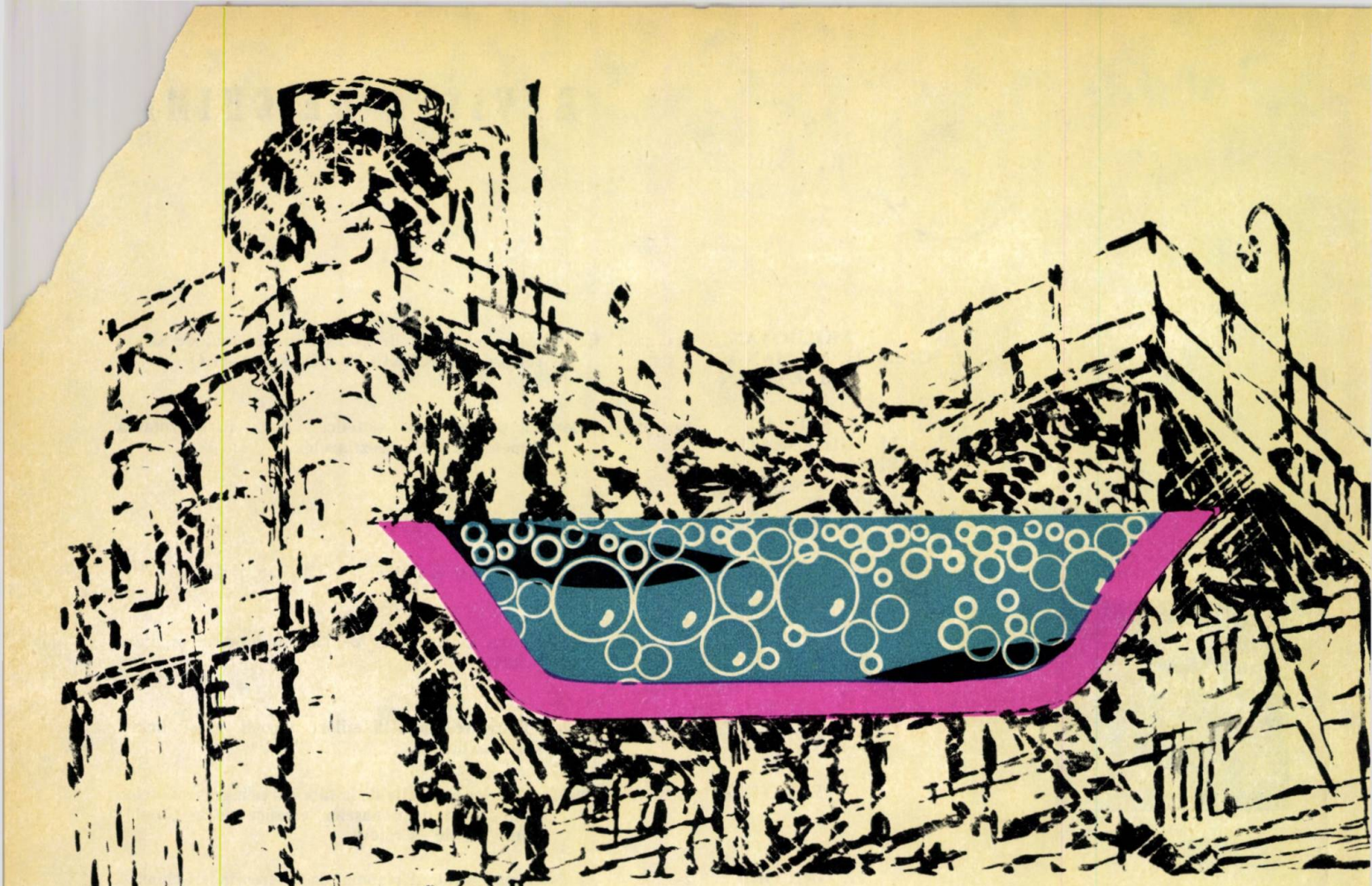
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe copertă reprezintă Stația de redresare a Uzinei de aluminiu — Slatina.

The aluminium factory at Slatina. View of the rectifier station.

Алюминевый завод в Слатине Выпрямительная станция.



UN ÉLÉMENT ACTIF DE QUALITÉ SUPÉRIEURE DANS LA COMPOSITION DES DÉTERGENTS ET DES SAVONS

TRIPOLYPHOSPHATE DE SOUDE FABRIQUÉ EN ROUMANIE

min. $90^0/_0 Na_5P_3O_{10}$ ($56^0/_0$ P_2O_5)

Exportateur:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE 10, BD. REPUBLICII B. P. 525
TÉLEX: 184 et 185 — TÉLÉPHONE: 16.06.36
TÉLÉGRAMME: CHIMIMPORT — BUCAREST

Contents

I. MOLDOVAN, E. IONESCU, M.MAN and M. ESAYAN

The crystallization of potassium in the reciprocal salt system NaCl – KCl – Na_2SO_4 – K_2SO_4 – H_2O 263

A. SPILIADIS, N. HILSENRATH, V. CORNEA E. BALTĂ, G. MOLĂU, E. TEODORESCU L. PREDESCU

Dyestuffs for synthetic fibres. Note 5. The diazotation of 6-methoxi–2-amino-benzothiazol 271

C. MĂTASĂ

Herbicides obtained from urea..... 280

T. BOTA, D. SIRETEANU, J. HERSCOVICI

Determining the sulphur impurities in the liquid organic products..... 284

* * *

The manufacture of plastifiers, from linear or branched fatty alcohols 287

E. KONCZ

The purification of waste waters from the manufacture of nitrogen fertilizers and chemical products from the Craiova Chemical Works 290

H. GRIGORIU, GH. LELESCU, V. KRAFT

The mathematical model of the plan of a chemical enterprise 293

R. POPESCU and P. TOMI

The analysis by gas-liquid distribution chromatography of some chlorinated derivatives from the C_1–C_3 series.... 304

LABOUR PROTECTION

A. ŞTEFĂNESCU, L. STĂNESCU

The determination by gas chromatography of 3:4 benzpyrene and 1,2,5,6 – dibenzanthracene cancerigenic air substances on manufacturing the carbon black.. 307

BRIEF REPORTS

D. BERŞADSCHI, V. ŞTEFAN

The gas – liquid distribution chromatography of the trichlorethylene – monochloracetic acid mixture..... 309

D. BERSADSCHI, V. ŞTEFAN

The gas-liquid distribution chromatography of solvent mixtures methylcyclohexane-acetone, and methanol – carbon disulphide – acetone 309

G. BALICA, M. SAVU

A new chromate determination method 310

G. BALICA, M. SAVU

Contributions to the determination of chromic anhydride in the presence of Fe^{3+} in nitric solutions 311

D. CEAUŞESCU, L. VLAD

A high-quality mixed indicator for mercurimetry 311

F. RAMONTIAN, L. MORARU

The formation of 1 (3, 4 dihydroxiphenyl)-2-isopropylaminometoxiethanol 312

CHRONICLE 313

DOCUMENTATION 315

ECONOMIC INFORMATIONS 324

REVIEWS 325

I. Moldovan, E. Ionescu, M. Manand. M. Esayan: **The crystallization potassium in the reciprocal salt system NaCl—KCl—Na_2SO_4—K_2SO_4—H_2O**

A manufacturing technology has been worked out for turning to account the potassium from the complex polymineral ores of the Socialist Republic of Romania. The method is based on magnesium insolubilisation by lime calcination, the soluble salt system being thus reduced to a quaternary system. Within this system the position of the initial solution has been established on the Jänecke diagram and so was the cycle of successive concentrations and coolings for the hot separation of sodium chloride and of some potassic concentrates by cooling and cold filtration. The total K_2O crystallisation yield has been about 80% with increasing possibilities. The separated potassic concentrates had an average content of about 53% K_2O.

Rev. Chim. 17, 5, p. 263
D.C. 532.78:546.32:541.123.2

A. Spiliadis, M. Hilsenrath, V. Cornea, E. Baltă, G. Molău, E. Teodorescu and L. Predescu: **Dyestuffs for synthetic fibres. Note V. The diazotation of 6-methoxi 2-aminobenzothiazol**

The paper contains a theoretical and practical discussion of the diazotation problem of heterocyclic aminoderivatives with a markedly lower basicity in the primary amino groups, on the example of 6–methoxi–2–amino–benzo-thiazol.
The purpose of the parameter variations was to elucidate several problems including the influence of the NO nitrozonium cations on the N-nitrozation reaction speed, the influence of temperature on the reaction speed and the stability of the diazonium salt, the influence of viscosity on the reaction speed, the role of the partial pressure of NO vapours, etc.
Under the optimal conditions an yield of 79% on both diazotation and coupling phases may be achieved.

Rev. Chim. 17, 5, p. 271
DC. 547.789.6:668.811.11.095.83:547.556.707

T. Bota, D. Sireteanu and J. Herşcovici: **The determination of sulphur impurities in the liquid organic products**

A method for sulphur determination at impurity level from liquid organic products with medium boiling point is presented. The sample is combustioned in a descending burner at a speed of about 50 g/h. The sulphur in oxide form is retained from the combustion gases and turbidimetrically determined with barium chloride. The determination limit is 5–10 ppm and the admissible error 12%.

Rev. Chim. 17, 5, p. 284
D.C. 543.869:546.22.04

H. Grigoriu, Gh. Lelescu and V. Kraft: **The mathematical model of the plan of a chemical enterprise**

The activity of the chemical combines is characterised by the complex use of the raw materials, by the utilization of some technological processes which require the creation of a system of reciprocal action between the preceding and subsequent links of these processes. Under these conditions, it is possible to calculate not only the specific consumptions currently used in the enterprises, but also the coefficients of the total expenses by means of which one determines the costs for raw materials, materials, energy, manpower, etc. per 1 ton of finished product.
The mathematical basis and the working technique are presented as well as the advantages resulting from the use of this method in a chemical enterprise as concerns the calculation of production, raw material and material requirements, manpower and production costs.

Rev. Chim. 17, 5, p. 293
D.C. 66.013.001.5

R. Popescu and P. Tomi: **The analysis by gas-liquid distribution chromatography of some chlorinated derivatives from the C_1—C_3 series**

The authors present an analysis method of a complex mixture of chlorinated compounds of the C_1–C_3 hydrocarbons (37 components) on a column filled with Celit, using triethyleneglycol as a stationary phase. The separation of these components is satisfactory, the time for an analysis not exceeding 70 minutes under the given working conditions.
A series of compounds have been separated by means of the preparative chromatography using to that end a column filled with Celit impregnated with carbowax 6 000.

Rev. Chim. 17, 5, p. 304
D.C. 545.844:661.723–13

Содержание

И. МОЛДОВАН, Е. ИОНЕСКУ, М. МАН и М. ЭСАЯН:
Кристаллизация калиевых солей во взаимной системе солей $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$. 263

А. СПИЛИАДИС, М. ГИЛЬЗЕНРАТ, В. КОРНЯ, Е. БАЛТЭ, Г. МОЛЭУ, Е. ТЕОДОРЕСКУ и Л. ПРЕДЕСКУ,
Красители для синтетических волокон. Заметка 5. Диазотирование 6-метокси-2-аминобензо-тиазола 271

К. МЭТАСЭ,
Гербициды получаемые из мочевины. 280

Т. БОТА, Д. СИРЕТЯНУ и Ж. ГЕРШКОВИЧ,
Определение примесей серы в жидких органических продуктах. .. 284

***

Производство пластификаторов из жирных линейных или разветвленных спиртов. 287

Е. КОНЦ,
Очистка сточных вод при производстве азотных удобрений и химических продуктов на Крайовском химическом комбинате. 290

Х. ГРИГОРИУ, Г. ЛЕЛЕСКУ и В. КРАФТ,
Математическая модель плана химического предприятия. 293

Р. ПОПЕСКУ, и П. ТОМИ,
Газо-жидкостный распределительный хроматографический анализ хлорированных производных серии $C_1—C_3$. 304

ОХРАНА ТРУДА

А. ШТЕФАНЕСКУ, Л. СТЭНЕСКУ,
Газовое хроматографическое определение 3,4-бензпирена и 1,2,5,6-дибензантрацена — канцеригенных веществ в атмосфере, при производстве сажи. 307

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. БЕРШАДСКИЙ, В. ШТЕФАН,
Газо-жидкостная распределительная хроматография смеси трихлорэтилен — монохлоруксусная кислота 309

Д. БЕРШАДСКИЙ, В. ШТЕФАН.
Газо-жидкостная распределительная хроматография смесей растворителей метилциклогексан — ацетон и сернистый водород — метанол — ацетон. 309

Г. БАЛИКА, М. САВУ,
Новый метод определения хроматов. 310

Г. БАЛИКА, Н. САВУ,
К вопросу определения хромистого ангидрида в присутствии Fe^{+3} в азотнокислых растворах 311

Д. ЧАУШЕСКУ, Л. ВЛАД.
Улучшенный сложный индикатор для меркуриметрии 311

Е. РАМОНТИАН, Л. МОРАРУ,
Образование 1(3,4 — дигидрофенил) -2-изопропиламино-метоксиэтанола. 312

ХРОНИКА 313
ДОКУМЕНТАЦИЯ 315
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 324
НОВЫЕ КНИГИ 325

И. Молдован, Е. Ионеску М. Ман и М. Есаян: **Кристаллизация калиевых солей в взаимной системе солей $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$.**

Разработан технологический производственный процесс для получения калия из румынских полиминеральных комплексных руд, основанный на нерастворимости магния при прокаливании с известью, благодаря чему система растворимых солей превращается в четвертичную систему.

В этой системы на диаграмме Енеке установлено положение исходного раствора, а также цикл последовательных упарок-охлаждений в целях разделения горячего хлористого натрия и калиевых концентратов посредством охлаждения и холодной фильтрации. Общий выход кристаллизации K_2O — около 80%, что не является пределом. Разделенные калиевые концентраты содержали в среднем 53% K_2O.

Rev. Chim. 17, 5, p. 263
Д.К. 532.78:546.32:541.123.2

А. Спилиадис, М. Гильзенрат, Э. Корня, Е. Балта, Г. Молэу, К. Теодореску и Л. Предеску: **Красители для синтетических волокон. Заметка 5. Диазотирование 6-метокси-2-амино-бензотиазола.**

В статье рассматривается теоретический и практический вопрос диазотирования гетероциклических аминопроизводных, со значительно пониженной основностью в первичной аминогруппе. В качестве примера приводится случай диазотирования 6-метокси-2-амино-бензтиазола.

Целью изменения параметров явилось выяснение следующих вопросов: влияние катионов нитрозония NO^+ на скорость реакции нитрозирования, влияние температуры на скорость реакции и на устойчивость диазониевой соли, влияние вязкости на скорость реакции, роль частичного давления паров NO и др.

Установлены, оптимальные условия при которых можно добиться 79%-го выхода в обеих фазах: диазотироание — соединение.

Rev. Chim. 17, 5, p. 271
Д. К. 547.789.6 :668.811.11.095.83;547.556.707

Т. Бота, Д. Сиретяну и Ж. Гершкович: **Определение примесей серы в жидких органических продуктах.**

Описан метод определения серы, как примеси в жидких органических продуктах, со средней температурой кипения. Образец сжигается в системе нисходящей форсунки со скоростью около 50 г/час. Сера в виде окислов удерживается из сжигаемого газа и определяется турбидиметрически хлористым барием. Предел определения 5—10 ч. на миллион, а допускаемая погрешность — 12%.

Rev. Chim. 17, 5, p. 284
Д. К. 544.869 :546.22.04

Х. Григориу, Г. Лелеску и В. Крафт: **Математическая модель плана химического предприятия.**

Деятельность химических комбинатов характеризуется комплексным использованием сырья, применением ряда технологических процессов, связанных с необходимостью создания взаимодействия между предшествующими и последующими звенами этих процессов. В подобных условиях, наряду с обычно применяемыми на предприятиях удельными расходами, можно рассчитать также коэффициенты общих затрат, с помощью которых определяется общий расход сырья, материалов, энергии, труда и проч. на 1 тонну конечного продукта.

В статье освещаются математическая основа, техника работы и преимущества применения этого метода на химическом предприятии, в отношении расчета продукции, потребностей в сырье и материалах, трудовой силы и производственных расходов.

Rev. Chim. 17, 5, p. 293
Д. К. 66.013.001.5

Р. Попеску и П. Томи: **Газо-жидкостный распределительный хроматографический анализ хлорированных производных серии $C_1—C_3$.**

Описан аналитический метод комплексной смеси, состоящей из хлорированных соединений углеводородов $C_1—C_3$ (37 компонентов) в наполненной целитом колонке, с применением дибензоата триэтиленгликола в качестве стационарной фазы. Отделение этих компонентов является удовлетворительным, причем в приведенных условиях работы продолжительность одного анализа не превышает 70 минут.

Для разделения серии соединений применена препаративная хроматография с использованием колонки наполненной целитом, пропитанным карбоваксом 6000.

Rev. Chim. 17, 5, p. 304
Д. К. 545.844 :661.723—13

Inhalt

I. MOLDOVAN, E. IONESCU M. MAN, und M. FSAYAN
Die Kristallisierung der Kaliumsalze im reziproken Salzsystem $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 263

A. SPILIADIS, M. HILSENRATH, V. CORNEA E. BALTĂ, G. MOLĂU, E. TEODORESCU und L. PREDESCU
Farbstoffe für synthetische Fasern. 5te Notiz. Die Diazotierung von 6-Methoxi-2-aminobenzthiazol 271

C. MĂTASĂ
Unkrautbekämpfungsmittel aus Harnstoff 280

T. BOTEA, D. SIRETEANU und J. HERŞCOVICI
Die Bestimmung von Schwefelverunreinigungen in flüssigen organischen Produkten 284

* * *

Die Herstellung von Weichmachern, aus linearen und verzweigten Fettalkoholen 287

E. KONCZ,
Die Reinigung der Abwässer bei der Herstellung von Stickstoffdüngemitteln und chemischen Produkten im chemischen Kombinat Craiova 290

H. GRIGORIU, GH. LELESCU und V. KRAFT
Das mathematische Modell des Planes eines chemischen Unternehmens.. 293

R. POPESCU und P. TOMI
Die Bestimmung einiger chlorierten Derivate der C_1-C_3-Reihe mittels Verteilungs-Chromatographie gas-flüssig 304

ARBEITSSCHUTZ
A. ŞTEFĂNESCU und L. STĂNESCU
Die gaschromatographische Bestimmung in der Luft von 3, 4-Benzpyren und 1, 2, 5,6-Dibenzanthracen, krebserregende Substanzen bei der Herstellung von Russ 307

KURZREFERATE
D. BERŞADSCHI und V. ŞTEFAN,
Die Verteilungschromatographie gas-flüssig des Gemisches Trichloräthylen-Monochloressigsäure 309

D. BERŞADSCHI und V. ŞTEFAN
Die Verteilungschromatographie gas-flüssig der Lösungsmittelgemische Methycyclohexan-Aceton und Schwefelkohlenstoff-Methanol-Aceton 309

G. BALICA und M. SAVU
Eine neue Methode zur Bestimmung von Chromaten 310

G. BALICA und M. SAVU
Beiträge zur Bestimmung des Chromanhydrids in Gegenwart von Fe^{3+} in salpetersauren Lösungen 311

D. CEAUŞESCU und L. VLAD
Ein verbesserter Mischindikator für die Mercurimetrie 311

E. RAMONTIAN und L. MORARU
Die Bildung des 1 (3, 4-Dihydroxyphenyl)-2-isopropylaminomethoxyäthanols .. 312

CHRONIK 313
DOKUMENTIERUNG..... 315
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 324
NEUE BÜCHER 325

I. Moldovan, E. Ionescu, M. Man und M. Esayan: **Die Kristallisierung der Kaliumsalze im reziproken Salzsystem $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$**

Es wurde eine Herstellungstechnologie zur Verwertung des Kaliums aus den komplexen Polymineralerzen der R.S.R festgelegt die sich auf der Unlösbarmachung des Magnesiums durch Kalzinierung mit Kalk stützt; auf diese Weise wird das lösliche Salzsystem zu einem quaternären System reduziert.
In diesem System wurde auf dem Diagramm Jänecke die Lage der Anfangslösung sowie der Zyklus von sukzessiven Konzentrierungen-Kühlungen ermittelt, zwecks Trennung des Natriumchlorids durch Erwärmung und Erhaltung von Kaliumkonzentraten durch Kühlung und Kalt-Filtration.
Die gesamte Kristallisierungsausbeute an K_2O betrrug zirka 80% und kann noch gesteigert werden. Dte anfallenden Kaliumkonzentrate enthalten ungefähr 53% K_2O.

Rev. Chim., 17, 5, S. 263
D.K. 532.78:546.32:541.123.2

A. Spiliadis, M. Hilsenrath und V. Cornea: **Farbstoffe für synthetische Fasern. 5-te Notiz. Die Diazotierung von 6-Methoxi-2-aminobenzthiazol**

Im Artikel wird das theoretische und praktische Problem der Diazotierung von heterocyclischen Aminoderivaten mit verminderter Basizität der primären Aminogruppe am Beispiel des 6-Methoxi−2-aminobenzthiazols, erörtert.
Die Veränderung der Parameter bezweckte die Klärung folgender Aspekte: Einfluss der Nitrosonium-Kationе NO* auf die Geschwindigkeit der *N*-Nitrosierungsreaktion, Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stabilität des Diazoniumsalzes, Einfluss der Viskosität auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Rolle des partiellen Druckes, der NO-Dämpfe u.s.w.
Es wurden die optimalen Bedingungen bestimmt welche eine 79%-ige Ausbeute für beide Phasen: Diazotierung-Kupplung ermöglichen.

Rev. Chim. 17, 5, S. 271
D.K. 547.789.6:668.811.11.095.86:547.556.707

T. Bota, D. Sireteanu und. J. Herscovici: **Die Bestimmung der Schwefelverunreinigungen in flüssigen organischen Produkten**

Es wird eine Bestimmungsmethode für Schwefelverunreinigungen in organischen flüssigen Produkten mit mittlerem Siedepunkt dargelegt. Die Probe wird in einem System mit absteigendem Brenner mit einer Geschwindigkeit von zirka 50 g/Std. verbrannt. Die Schwefeloxyde werden von den Gasen getrennt und turbidimetrisch mit Bariumchlorid bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 5−10 ppm, der maximale zulässliche Fehler beträgt 12%.

Rev. Chim., 17, 5, S. 284
D.K. 543.869:546.22.04

H. Grigoriu, Gh. Lelescu und V. Kraft: **Das mathematische Modell des Planes eines chemischen Unternehmens**

Die Tätigkeit der chemischen Kombinate ist durch die komplexe Verwendung der Rohstoffe gekennzeichnet, die Anwendung von technologischen Prozessen die ein System von gegenseitiger Abhängigkeit zwischen de vor- und nachfolgenden Gliedern dieser Prozesse benötigt. Auf diese Weise können ausser den laufenden spezifischen Verbrauchsnormen des Unternehmens auch die Koeffizienten der allgemeinen Kosten (Rohstoffe, Materialien, Energie, Arbeitsleistung, u.s.w.) per Tonne Endprodukt errechnet werden.
Im Artikel werden die mathematische Grundlage, die Arbeitstechnik und Vorteile bei der Anwendung der Methode der Bilanzverbindungen zwischen den verschiedenen Zweigen in den chemischen Unternehmen dargelegt. Auf dieser Basis errechnen die Verfasser die Produktion, den Bedarf an Rohstoffen und Materialien, Arbeitskraft sowie die Produktionskosten.

Rev. Chim. 17, 5, S. 293
D.K. 66.013.001.5

R. Popescu und P. Tomi: **Die Bestimmung einiger chlorierten Derivate der C_1-C_3-Reihe mittels Verteilungschromatographie gas-flüssig.**

Es wird eine Bestimmungsmethode für ein Komplexgemisch chlorierter Kohlenwasserstoffe C_1-C_3 (37 Komponenten) auf einer mit Celit gefüllten Kolonne beschrieben, die als stationäre Phase Triäthylenglykol-dibenzoat verwendet. Die Trennung der Komponenten ist zufriedenstellend; die Analysendauer beträgt höchstens 70 Minuten unter den genannten Arbeitsbedingungen.
Für die Trennung einer Reihe von Verbindungen wurde die präparative Chromatographie in einer Kolonne mit Carbowax 6000-imprägniertem Celit durchgeführt.

Rev. Chim. 17, 5, S. 304
D. K. 545.844:661.723−13

Sommaire

I. MOLDOVAN, E. IONESCU, M. MAN et M. ESAYAN

La cristallisation des sels de potassium dans la système de sels reciproques $NaCl-KCl-Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 263

A. SPILIADIS, M. HILSENRATH, V. CORNES, E. BALTĂ, G. MOLĂU, E. TEODORESCU, L. PREDESCU

Colorants pour fibres synthétiques. Note 5. Diazotation du 6-methoxy—2-aminobenzethiazol 271

C. MĂTASĂ,

Herbicides obtenus à partir de l'urée 280

T. BOTA, D. SIRETEANU, J. HERŞCOVICI

Dosage des impuretés au soufre dans des produits organiques liquides 284

* * *

Les alcools gras linéaires ou ramifiés, pour la fabrication des plastifiants.. 287

E. KONCZ,

Epuration des eaux résiduaires de la fabrication des engrais azotés et des produits chimiques au Combinat Chimique de Craiova 290

H. GRIGORIU, GH. LELESCU, V. KRAFT,

Modèle mathématique du plan d'une entreprise chimique 293

R. POPESCU and P. TOMI

Analyse par chromatographie de partage gaz-liquide de certains dérivés chlorés de la série C_1-C_3 304

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

A. ŞTEFĂNESCU, L. STĂNESCU

Dosage par chromatographie en phase gazeuse du 3, 4-benzopyrène et du 1, 2, 5, 6-dibenzanthracène, substances cancerigènes dans l'air, lors de la fabrication du noir de fumée 307

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. BERSADSCHI, V. ŞTEFAN,

La cnromatographie de partage gaz-liquide du mélange trichloroéthylene-acide monochloracétique 309

D. BERŞADSCHI, V. ŞTEFAN,

La chromatographie de partage gaz-liquide des mélanges de dissolvants methylcyclohexane-acétone et sulfure de carbone-méthanol-acétone 309

G. BALICA, M. SAVU

Nouvelle méthode de dosage des chromates 310

G. BALICA, M. SAVU,

Contribution au dosage de l'anhydride chromique en présence de Fe^{3+} en solutions d'acide nitrique 311

D. CEAUŞESCU, L. VLAD

Un indicateur mixte supérieur pour la mercurimétrie 311

F. RAMONTIAN, L. MORARU

Formation du 1 (3, 4 dihydroxyphényl)—2-isopropylamino-méthoxyéthanol .. 312

CHRONIQUE..... 313

DOCUMENTATION 315

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 324

BIBLIOGRAPHIE..... 325

I. Moldovan, E. Ionescu, M. Man et M. Esayan: **La cristallisation des sels de potassium dans le système de sels réciproques $NaCl—KCl—Na_2SO_4—K_2SO_4—H_2O$**

On a élaboré une technologie de fabrication pour la mise en valeur du potassium des minerais complexes polyminéraux de la République Socialiste de Roumanie, basée sur l'insolubilisation du magnésium par calcination à chaux, réduisant ainsi le système de sels solubles à un système quaternaire. Dans le cadre de ce système, on a établi sur le diagramme Jänecke la position de la solution initiale, ainsi que le cycle de concentrations-refroidissements successifs en vue de la séparation du chlorure de sodium à chaud et de certains concentrés potassiques par refroidissement et filtration à froid. Le rendement total de la cristallisation du K_2O a été d'environ 80% avec possibilités d'augmentation. Les concentrés potassiques séparés avaient une teneur moyenne d'environ 53% de K_2O.

Rev. Chim. 17, 5, p. 263
C.D. 532.78:546.32:541.123.2

A. Spiliadis, M. Hilsenraht, V. Cornea, E. Balta, G. Molău, E. Teodorescu, et L. Predessu: **Colorants pour fibres synthétiques. Note V. Diazotation du 6-méthoxy 2-aminobenzothiazol**

L'article traite dans son ensemble le problème théorique et pratique de la diazotation des amino dérivés hétérocycliques ayant une basicité sensiblement réduite au groupement amine primaire.
Comme exemple, on présente le cas de la diazotation du 6-méthoxy 2-aminobenzothiazol.
Les variations de paramètres ont eu pour but d'éclaircir les problèmes suivants: influence des cations de nitrosonium NO sur la vitesse de la réaction de *N*-nitrosation, influence de la température sur la vitesse de réaction et sur la stabilité du sel de diazonium, influence de la viscosité sur la vitesse de réaction, rôle de la pression partielle des vapeurs de NO, etc.
On présente les conditions opttimes pour obtenir un rendement de 79% pour les deux phases: diazotation + couplage.

Rev. Chim. 17, 5, p. 271
C. D. 547. 789. 6: 668. 811. 11. 095. 83: 547. 556. 707

T. Bota, D. Sireteanu et J. Herscovici: **Dosage des impuretés au soufre dans les produits organiques liquides**

On présente une méthode de dosage du soufre en tant qu'impureté dans les produits organiques liquides ayant un point d'ébullition moyen. L'échantillon est brûlé dans un système à brûleur descendant à un débit de 50 g/h. environ. Le soufre sous forme d'oxydes est retenu dans les gaz de combustion et est dosé turbidimétriquement avec du chlorure de barium. La limite de dosage est de 5 à 10 ppm et l'erreur admissible de 12%.

Rev. Chim. 17, 5, p. 284
C.D. 543.869:546.22.04

H. Grigoriu, Gh. Lelescu et V. Kraft: **Modèle mathématique du plan d'une entreprise chimique**

L'activité des combinats chimiques est caractérisée par une utilisation complexe des matières premièrese, par l'usage de processus technologiques qui obligent à créer un système d'action réciproque d'interdépendance entre les chaînons suivants et antérieurs de ces processus. Dans ces conditions, en plus des indices de consommation spécifique utilisés couramment dans les entreprises, on peut aussi calculer les coefficients des dépenses globales à l'aide desquels on détermine les dépenses totales en matières premières, matériaux, énergie, main-d'œuvre, etc. pour une tonne de produit fini.
On présente dans l'article la base mathématique, le mode de travail et les avantages qui résultent de l'emploi de cette méthode pour une entreprise chimique en ce qui concerne le calcul de la production, des besoins en matières premières et en matériaux, de la main-d'œuvre et des frais de production.

Rev. Chim. 17, 5, p. 293
C.D. 66.013.001.5

R. Popescu et P. Tomi: **Analyse par chromatographie de partage gaz-liquide de certains dérivés chlorés de la série $C_1—C_3$.**

On donne une méthode d'analyse pour un mélange complexe de composés chlorés d'hydrocarbures $C_1—C_3$ (37 composants) sur une colonne remplie de Célite, en utilisant comme phase stationnaire le dibenzoate de triéthylène glycol. La séparation de ces composants est satisfaisante, la durée d'une analyse ne dépassant pas 70 minutes dans les conditions de travail décrites.
Pour la séparation d'une série de composés, on a utilisé la chromatographie préparative en utilisant une colonne de Célite imprégnée de carbowax 6 000.

Rev. Chim. 17, 5, p. 304
C.D. 545.844: 661.723—13

I. Moldovan, E. Ionescu, Marinela Man şi Maria Esayan

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CRISTALIZAREA SĂRURILOR DE POTASIU ÎN SISTEMUL DE SĂRURI RECIPROCE $NaCl—KCl—Na_2SO_4—K_2SO_4—H_2O$

Creşterea mare a consumului de săruri de potasiu, în special sub formă de îngrăşăminte chimice simple şi complexe, începînd încă din acest cincinal, cît şi existenţa unor zăcăminte de minereuri cu potasiu în ţară, au adus în actualitatea cercetărilor stabilirea unei tehnologii de prelucrare a acestor minereuri la săruri tehnice de potasiu.

Natura complexă a acestor minereuri, care conţin potasiul sub şase forme minerale, dintre care cinci poliminerale cu K şi Mg, ca şi prezenţa în minereu a unor cantităţi relativ mari de substanţe insolubile, în special argile, au făcut necesară elaborarea unei tehnologii de fabricaţie întemeiată pe principii parţial diferite de cele folosite azi în mod obişnuit.

Minereul de potasiu conţine 10—12% K_2O, în medie 11%, sub formă de: polihalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), langbenit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), cainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), leonit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) carnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), silvină (KCl). Alături de aceşti componenţi utili, dintre care primii trei formează partea principală, el conţine de asemenea cantităţi importante de substanţe insolubile, care reprezintă circa 20% din minereu şi halit (NaCl), care atinge 28%.

Prezenţa unei cantităţi relativ mici de silvină, insuficientă conversiei sulfatului de magneziu în sulfat de potasiu, face ca aplicarea procedeelor de prelucrare a cainitei să nu asigure decît obţinerea unui îngrăşămînt potasic magnezian — kalimagnezia —, cu concentraţie de circa 32% K_2O, impropriu utilizării la producţia îngrăşămintelor complexe. Prezenţa în insolubil a unei cantităţi apreciabile de argilă duce la formarea de suspensii greu decantabile.

Remedierea acestor inconveniente s-a realizat prin calcinarea minereului în amestec cu var, prin care s-a convertit sulfatul de magneziu în $CaSO_4$ şi MgO insolubile, iar argila a căpătat o structură uşor decantabilă*. Din minereul astfel calcinat se obţine prin măcinare umedă şi spălare în contracurent o soluţie relativ concentrată de săruri, care nu mai conţine deloc Mg şi care se înscrie în sistemul cu cinci componente, $Na_2Cl_2—K_2Cl_2—Na_2SO_4—K_2SO_4—H_2O$.

Solubilitatea în acest sistem este bine cunoscută într-un interval larg de temperaturi (de la —5 la 100°C), ceea ce a permis studierea pe diagrama Jänecke a mersului cristalizării prin concentrare şi răcire. S-a stabilit astfel un mod de lucru pentru obţinerea concentratelor de săruri de potasiu clorurosulfatice, care conţin 65% KCl, 26% Glazerit ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$), 9% NaCl, corespunzînd unui conţinut total de K_2O de circa 53%.

Schema pe operaţii, prezentată în figura 1, aduce şi alte soluţionări tehnice menite să îmbunătăţească randamentul recuperării potasiului din minereu, care atinge în final peste 85%. Astfel, peletizarea amestecului minereu de potasiu — var cu soluţia finală de la cristalizare permite eliminarea apelor reziduale şi reduce pierderile mecanice la calcinare sub 1%. Extracţia prin măcinare a minereului calcinat direct la ieşirea din cuptor permite valorificarea căldurii acestuia, alături de extracţia rapidă şi realizarea după spălare a unei recuperări de circa 91—92% din K_2O solubil conţinut în minereul calcinat.

Separarea succesivă a unor concentrate sodice, prin concentrarea soluţiei şi filtrarea la cald, alternată cu răcirea, în timpul căreia cristalizează sărurile de potasiu, se face cu un minim de căldură din afara sistemului, bazîndu-se mai ales pe schimb termic.

În sfîrşit, un sistem de spălare eficient a concentratelor sodice de conţinutul de sare de potasiu, permite aducerea randamentului total de recuperare a K la 85%, performanţă menită să realizeze indici economici superiori.

Lucrarea de faţă prezintă detaliat operaţia de cristalizare — în sistemul de săruri reciproce $Na_2Cl_2—K_2Cl_2—K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O$.

Cristalizarea în sistemul cu perechi de săruri reciproce

Perechile de săruri reciproce sînt formate din doi cationi — *A* şi *B* — şi doi anioni — *X* şi *Y* — legaţi sub forma celor patru săruri — *AX*, *BX*, *AY* şi *BY* — între care există reacţia de dublu schimb:

$$AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$$

Deşi conţin efectiv cinci componenţi, sistemele formate din dizolvant şi două perechi de săruri reciproce pot fi considerate, din punctul de vedere al legii fazelor,

* Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43247, 1965.

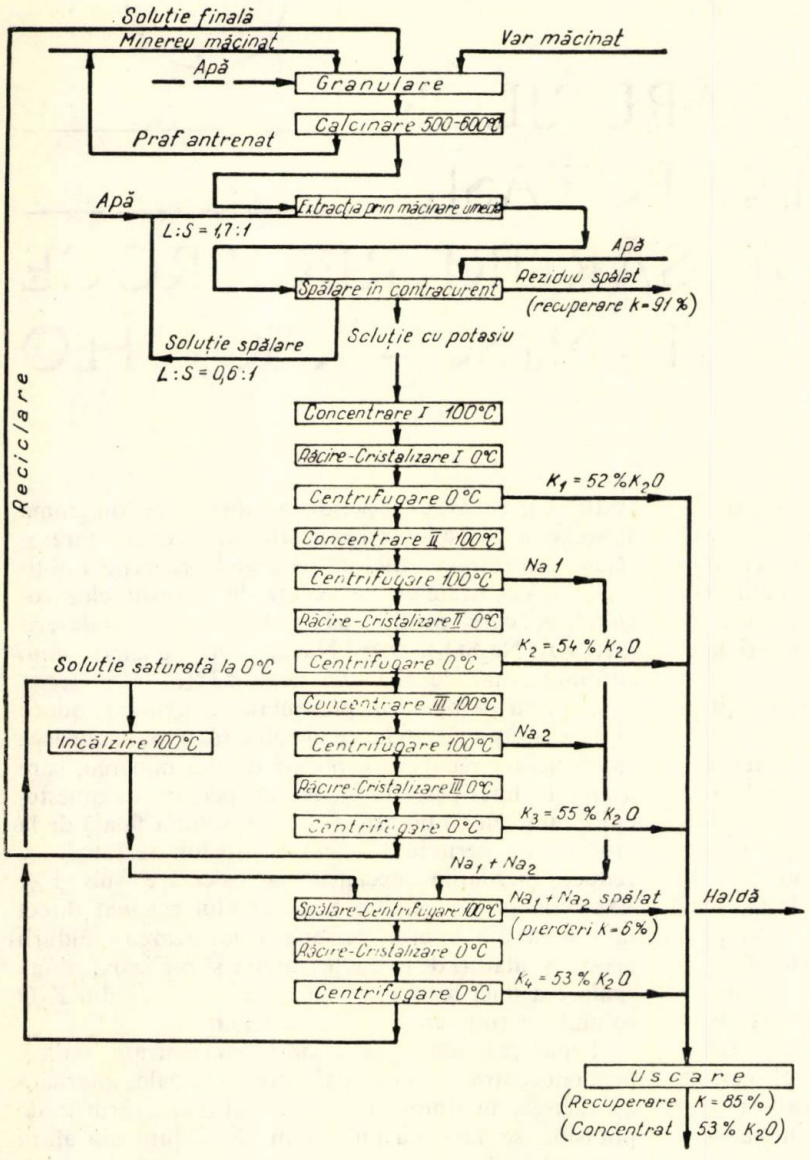


Fig. 1. Schema pe operații a procedeului de valorificare a minereului de potasiu.

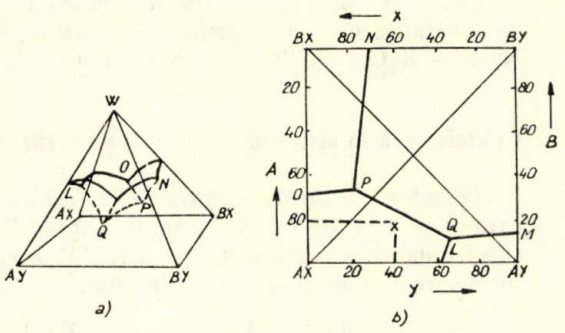


Fig. 2. Echilibre de fază în sisteme de săruri reciproce congruente.

drept sisteme cuaternare, întrucît compoziția oricărei soluții a celor patru săruri în dizolvant, poate fi exprimată în funcție de numai trei săruri și dizolvant (apă).

Echilibrele de fază în sisteme de săruri reciproce se pot reprezenta în modele spațiale izoterme, de exemplu, de forma unei piramide cu baza pătratică. În modelul piramidal apa se reprezintă în vîrful piramidei, iar sistemul cuaternar anhidru AX, AY, BX și BY în colțurile pătratului bazei (fig. 2a).

Pentru a ușura înțelegerea transformărilor de fază în sisteme de săruri reciproce pe modelul spațial s-a imaginat un model de reprezentare în plan.

Acest model simplificat se obține făcînd abstracție de componentul W din vîrful piramidei (apa) și proiectînd curbele de pe fețele triunghiulare ale modelului spațial, pe baza pătratică a acestuia. Se obține în acest fel diagrama cunoscută sub numele de proiecția Jänecke.

O asemenea proiecție este reprezentată în figura 2b.

Punctele L, M, N și O indică echilibrul dintre două săruri și apă;

Punctul P — punct invariant cuaternar indicînd compoziția soluției saturate de AX, BX și BY;

Punctul Q — idem pentru o soluție saturată de AX, BY, AY.

Curbele OP, NP și LQ, QM, care se întîlnesc în punctele invariante P, respectiv Q, reprezintă soluții a cîte trei săruri în apă, saturate în două din aceste săruri. De exemplu, curba PN reprezintă soluții de AX, BX și BY saturate în BX și BY. Curba PQ reprezintă soluții în echilibru cu AX și BY.

Sărurile AX și BY pot coexista în soluție și de aceea se numesc săruri compatibile, în timp ce BX și AY nu pot coexista în soluție pentru că domeniile lor de saturație sînt separate prin curba PQ — săruri incompatibile.

Reprezentarea în diagrama Jänecke

Cele patru colțuri ale diagramei Jänecke reprezintă 100 moli de săruri AX, BX, AY și BY în stare pură. Orice punct din interiorul patratului reprezintă 100 moli dintr-un amestec de trei săruri și poziția lui se găsește în funcție de compoziția amestecului, exprimată prin aceste trei săruri. Laturile patratului sînt divizate în procente ionice și anume ioni de A, B, X și Y. Să luăm de exemplu un amestec de 100 moli format din AX, AY și BX (tabela 1, *a*).

Suma ionilor A și B (de exemplu cationii) și a ionilor X și Y (de exemplu anionii) trebuie să totalizeze întotdeauna 100.

Tabela 1

REPREZENTAREA ÎN DIAGRAMA JÄNECKE

a						*b*					
sare	moli	ioni				sare	moli	ioni			
		A	*B*	*X*	*Y*			*A*	*B*	*X*	*Y*
AX	40	40		40		*AX*	60	60		60	
AY	40	40			40	*AY*	20	20			20
BX	20		20	20		*BY*	20		20		20
	100	80	20	60	40		100	80	20	60	40

Punctul reprezentativ pentru amestecul considerat este caracterizat prin coordonatele: $A = 80$ și $X = 60$ și se așează în triunghiul *AX*, *BX*, *AY* delimitat în cîmpul diagramei prin trasarea diagonalelor pătratului și avînd în cele trei colțuri cele trei săruri prin intermediul cărora s-a exprimat concentrația amestecului.

Este de remarcat că același punct se obține și exprimînd compoziția amestecului de săruri în termeni de *AX*, *AY* și *BY* întrucît punctul se înscrie și în triunghiul *AX*, *AY*, *BY* (tabela 1, *b*).

Diagrama Jänecke reprezentată în fig. 2, la care punctele invariante cuaternare *P* și *Q* sînt plasate în triunghiuri diferite — *P* în *AX*, *BX*, *BY* și *Q* în *AX*, *AY*, *BY* — reprezintă un sistem cu soluții saturate congruente, în timp ce fig. 3 reprezintă un alt tip de sistem de săruri reciproce, la care punctele invariante cuaternare *P* și *Q* sînt plasate în același triunghi.

În acest caz punctul *P* este incongruent, iar punctul *Q* este congruent.

Avînd în vedere că sistemul KCl, K_2SO_4, NaCl, Na_2SO_4 — apă este de tipul sărurilor care dau soluții incongruente, nu vom considera în cele ce urmează

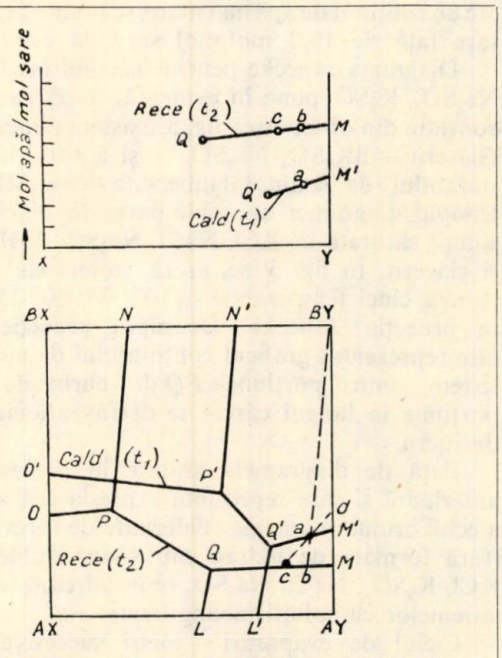


Fig. 3. Echilibre de fază în sisteme de săruri reciproce incongruente.

decît transformările de fază care au loc în sisteme de tipul celor reprezentate în fig. 3.

Vom considera pe rînd transformările de fază care au loc în cazul *a)* cristalizării prin evaporare și *b)* cristalizării prin răcire.

Cristalizare prin evaporare izotermă

Evaporarea izotermă a unei soluții reprezentată prin punctul *w* în fig. 3 se poate urmări în diagrama Jänecke, după cum urmează:

Punctul *w* reprezintă o soluție saturată cu *BY*. Dacă apa se elimină din sistem prin evaporare izotermă, sarea *BY* în stare pură iese din soluție și punctul reprezentativ pentru compoziția sărurilor din soluție se mișcă, în lungul dreptei care unește colțul *BY* al diagramei cu *w*, spre dreapta *Q' M'*, pînă în punctul *w'*. Cantitatea (în moli) de sare cristalizată în raport cu cantitatea de sare rămasă în soluție se află în raportul segmentelor $\overline{w \cdot w'}$ și $\overline{wBY}$. În momentul în care cantitatea de apă evaporată corespunde conținutului de apă al punctului *w'*, soluția devine saturată în *BY* și *AY*. Evaporarea în continuare provoacă cristalizarea unui amestec de *AY* și *BY*, de compoziție *M'*. Punctul reprezentativ pentru compoziția sărurilor din soluție se mișcă din *w'* către *Q'*. Și pentru această fază se pot calcula cantitățile de sare solidă respectiv sare în soluție, în funcție de lungimea segmentelor $\overline{Q'w'}$ și $\overline{w'M'}$, folosind regula pîrghiei. În punctul triplu *Q'*, evaporarea în continuare provoacă cristalizarea amestecului triplu de săruri *AX*, *AY* și *BY*, de compoziția *Q'*, în timp ce compoziția sărurilor din soluție rămîne constantă și identică cu cea a solidului, pînă la finele procesului — evaporare la sec.

Evaporarea unei soluții reprezentate prin punctul *x* urmează altă traiectorie pe diagramă, și anume:

Soluția inițială separă solid de compoziție *BY* în stare pură, în timp ce compoziția sărurilor din soluție migrează din *x* și *x'*. În acest moment soluția este saturată în *AX* și *BY*. Evaporînd în continuare, se separă solid de compoziție reprezentată de punctul *R'* de pe diagonală, iar solidul din soluție își schimbă compoziția în lungul dreptei *P'Q'*, în direcția opusă punctului *R'*, pînă ce ajunge în punctul triplu *Q'*, saturat în *AX*, *AY* și *BY*. Din acest moment, evaporînd în continuare pînă la sec, sarea din soluție și sarea solidă cristalizată au aceeași compoziție (corespunde punctului *Q'*).

Punctul *Q'* reprezintă punctul final al procesului, atît pentru solid cît și pentru sărurile din soluție, și în cazul cînd soluția inițială se plasează în domeniul saturat în *AX* — punctul *y* din fig. 3. Întrucît cicluri de acest fel nu apar în lucrările noastre experimentale, nu este cazul să descriem detaliat transformările de faze care au loc în aceste cazuri.

Reprezentarea conținutului de apă

Urmărirea procesului de cristalizare prin evaporare se poate face, după cum s-a arătat, pe diagrama Jänecke care dă informații asupra compoziției și cantității de săruri în soluție, respectiv în stare solidă, care se obțin într-un proces dat. Pentru a obține informații și asupra conținutului

de apă corespunzător fiecărui punct din diagrama Jänecke, informații care nu pot fi ignorate atunci cînd se calculează cantitatea de apă ce trebuie evaporată în diferitele trepte ale procesului, se folosește o diagramă ajutătoare. O asemenea diagramă se așează în mod uzual deasupra proiecției Jänecke și are în abscisă compoziția ionică și în ordonată conținutul de apă, exprimat în mol apă/mol săruri. Pentru a nu complica în mod inutil diagrama, în graficul apei nu se indică (fig. 3) decît curbele de saturație implicate în ciclul de lucru. Cu ajutorul acestor diagrame se poate citi cu ușurință conținutul de apă al soluțiilor saturate care intervin. În literatură se indică și o metodă grafică de determinare a apei evaporate în fiecare fază a ciclului de evaporare izotermă [1].

Cristalizare prin răcire

Procedura grafică folosită în cazul evaporării izoterme se folosește și în cazul cristalizării prin răcire. Se folosește o diagramă Jänecke, în care se reprezintă izotermele corespunzătoare celor două temperaturi t_1 și t_2 între care se efectuează răcirea și graficul conținutului de apă pentru cele două curbe de saturație la temperatura t_1 și t_2 (fig. 4).

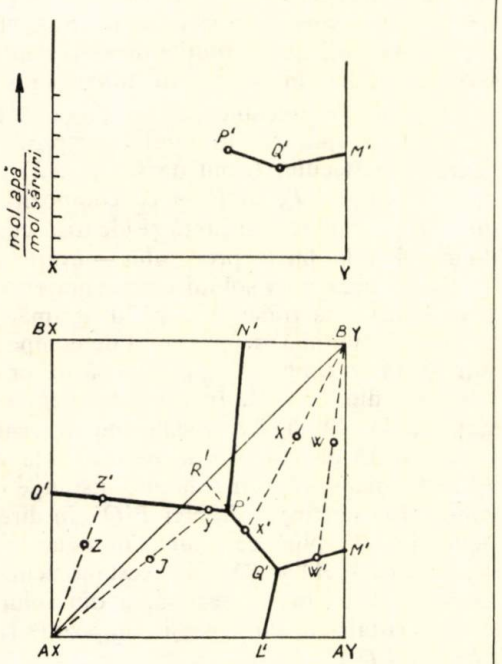


Fig. 4. Cristalizarea prin răcire.

Să considerăm un punct de pe această figură reprezentînd o soluție saturată la cald cu AY și BY, deci plasat pe izoterma caldă (t_1). În raport cu izoterma rece (t_2), punctul se află în domeniul de saturație al sării BY și prin răcire ar trebui să cristalizeze sare BY pură, compoziția finală a sării din soluție fiind reprezentată prin punctul b de pe izoterma rece (t_2), punct obținut în prelungirea dreptei $\overline{BY.a}$. În realitate nu se obține sare BY în stare pură, ci un amestec de AY și BY, iar compoziția finală a soluției trece din b în c, ca urmare a faptului că, după cum se poate observa în graficul conținutului de apă, punctului b îi corespunde un conținut de apă mult mai mare decît punctului a.

Cantitatea de apă din sistem fiind insuficientă pentru a menține sărurile în soluție la rece, cristalizează în continuare un amestec de AY și BY, de compoziție M, iar punctul reprezentativ pentru compoziția soluției se mișcă în direcție contrară, spre Q. Separarea solidului ia sfîrșit în momentul cînd apa din sistem devine suficientă pentru a menține sărurile neseparate încă în soluție, de exemplu în punctul c. Compoziția solidului separat este figurată în punctul d și reprezintă o medie ponderată între cantitățile de BY și M separate în cele două faze ale răcirii.

Dacă se urmărește cristalizarea sării BY în stare pură, se corectează compoziția soluției înaintea răcirii prin adaos de apă, așa încît cantitatea de sare rămasă în soluție, în urma cristalizării sării BY, să dispună de apă corespunzătoare curbei de saturație la rece (t_2).

În toate aceste procese, cantitățile relative de sare solidă separată și sare rămasă în soluție se calculează cu ajutorul regulei pîrghiei, după cum s-a arătat în cazul evaporării izoterme.

Date experimentale

Soluția rezultată la extracție, în condițiile arătate mai înainte de compoziția:

Soluția inițială (S)

	%	% mol.	% ionic
SO_4	2,14	0,0223	11,4
Cl	12,2	0,172	88,6
Na	5,9	0,128	67,7
K	4,75	0,061	32,3
Apă	75,00	4,15	

s-a prelucrat în vederea obținerii sărurilor de potasiu, prin evaporări și răciri succesive cu separarea intermediară a cristalelor depuse.

Din punct de vedere al compoziției sărurilor, soluția inițială (S), se așează pe diagrama cuaternară prezentată în fig. 5 pe izoterma de 75°C, cu deosebirea că are un conținut de apă mai mare, și anume 21,5 mol/mol sare față de 13,2 mol/mol sare, la echilibru.

Diagrama Jänecke pentru sistemul Na_2Cl_2, K_2Cl_2, Na_2SO_4, K_2SO_4 pune în evidență, după cum se poate constata din observarea fig. 5, existența unei sări duble Glaserit — $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ — și a sării hidratate a sulfatului de sodiu Glaubersatz — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Cîmpul diagramei se subîmparte în cinci domenii: soluții saturate în KCl, NaCl, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, K_2SO_4 și glazerit. În fig. 5 se arată izotermele sistemului pentru cinci temperaturi — 100, 75, 50, 25 și 0°C — în proecția Jänecke. Deasupra proecției Jänecke este reprezentat graficul conținutului de apă în acest sistem, pentru porțiunea PQ din curba de echilibru, porțiune în lungul căreia se desfășoară ciclul nostru de lucru.

Față de diagramele arătate în partea teoretică anterioară și care reprezintă expresia cea mai simplă a echilibrului în sisteme cuaternare de săruri reciproce (fără formare de hidrați sau săruri duble) sistemul KCl, K_2SO_4, NaCl, Na_2SO_4 se încadrează în categoria sistemelor cu soluții incongruente.

Ciclul de evaporări — răciri succesive, care au stat la baza lucrărilor, sînt prezentate grafic în fig. 6, iar rezultatele obținute în tabela 2.

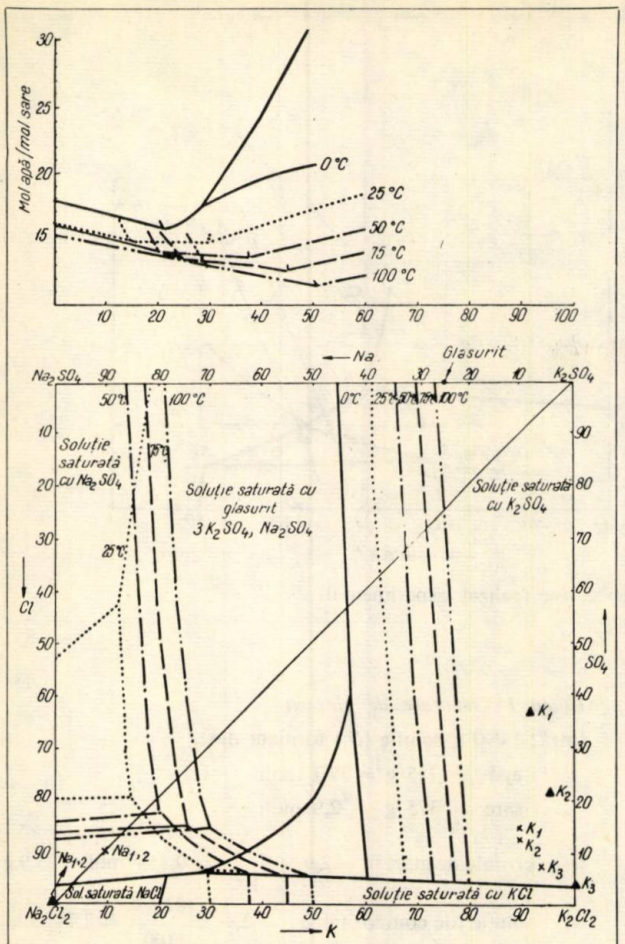


Fig. 5. Diagrama Jänecke pentru sistemul NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4: × — $Na_{1,2}$; $K_{1,2,3}$ date experimentale; ▲ — $Na_{1,2}$; $K_{1,2,3}$ date calculate.

Evaporarea I: 1 500 g soluție S se concentrează la fierbere (102—103°C) și sub agitare cu eliminarea a 410 g apă (22,8 moli), devenind astfel saturată la cald.

Pe diagrama Jänecke, compoziția punctului S_1 rămîne neschimbată, pentrucă nu are loc separarea de sare, ci se modifică numai conținutul de apă.

Răcirea I: Soluția rezultată la evaporarea I (S_1) cu un raport de 13,7 mol/mol sare față de 13,2 mol/mol sare teoretic se răcește la 0°C, sub agitare pentru a reduce la minim fenomenele de suprasaturare. Sarea potasică K_1, care se separă, este formată dintr-un amestec de glazerit (care cristalizează după dreapta $S_1 a$, de următoarea compoziție ionică: $SO_4 = 100\%$, $Na = 25\%$) și $KCl + K_2SO_4$ (după dreapta aP', de compoziția punctului M, și anume $Na = 0$ și $SO_4 = 4\%$.) Cantitatea de sare K_1 a fost de 62 g de compoziția arătată în tabela 2, față de 70 g teoretic determinată prin calcul. Conținutul în potasiu și SO_4 al sării separate a fost mai mic decît teoretic, datorită soluției aderente la cristale, care este bogată în clor și sodiu impurificînd astfel sarea K_1.

După filtrarea la rece, rezultă 1 030 g soluție (S_2) care are compoziția în săruri și conținutul în apă corespunzător practic punctului triplu la 0°C, P', și anume $Na = 78{,}5\%$, $SO_4 = 5{,}5\%$ și $r = 16$ mol apă/mol sare (față de 15,6 teoretic).

Evaporarea II: 1 030 g soluție S_2 se concentrează la fierbere (102—103°C) pentru a elimina 418 g apă (23 mol), ajungîndu-se astfel la cantitatea de apă corespunzătoare punctului S_3. În acest caz se separă teoretic cristale de clorură de sodiu, după dreapta S_2S_3, în cantitate de 125 g, avînd următoarea compoziție ionică: $Na = 100\%$ și $SO_4 = 0$. Experimental, s-au obținut 124 g sare sodică Na_1 — de compoziția arătată în tabela 2 — impurificată cu potasiu și ioni SO_4 proveniți din soluția aderentă la cristale.

Compoziția soluției rezultate la filtrarea la cald, în cantitate de 438 g corespunde punctului (S_3) pe diagrama din figura 5; și anume conține $Na = 61{,}5\%$ $SO_4 = 10$, $r = 12{,}0$ mol apă/mol sare față de $r = 12{,}15$ teoretic.

Răcirea II: După separarea la cald (100°C) a clorurii de sodiu, soluția S_3, în cantitate de 438 g, se răcește la 0°C sub agitare, în același scop ca mai înainte. Sarea potasică K_2 care se separă — ca și în cazul sării K_1 — este formată dintr-un amestec de glazerit (care cristalizează după dreapta $S_3 b$) și $KCl + K_2SO_4$ după dreapta bP', de compoziția aceluiași punct M. Prin filtrare la 0°C s-au obținut 45,5 g sare K_2 față de 47 g teoretic, de compoziția arătată în aceeași tabelă. Reducerea conținutului de K și SO_4 se datorește — ca și în primul caz — soluției aderente la cristale.

Soluția rezultată la această filtrare (S_4), în cantitate de 383 g, are compoziția corespunzătoare punctului triplu la 0°C (P').

Evaporarea III: 383 g soluție S_4 cu $Na = 75{,}5\%$ și $SO_4 = 5{,}5\%$ și 15,15 moli apă/mol sare, se concentrează la fierbere (102—103°C) și sub agitare în vederea eliminării a 172 g (9,55 mol) apă. Cristalele separate după dreapta $S_2 S_3$, în cantitate de 45 g față de 41,5 g teoretic, constituie sarea sodică Na_2 și au o compoziție practică identică cu Na_1.

Soluția S_5 rezultată la filtrarea la cald în cantitate de 139,5 g are practic următoarea compoziție a sărurilor: $Na = 61{,}5\%$, $SO_4 = 10$ și $r = 10{,}5$ mol/mol sare. Se constată, deci, că evaporarea s-a condus pînă în punctul triplu Q de pe izoterma de 100°C și nu în punctul S_3 pentru care $r = 12{,}15$ mol/mol sare.

Acest lucru are ca urmare cristalizarea la cald prin concentrare pe linia PQ a sării de compoziția R, care se separă concomitent cu clorura de sodiu, formînd împreună sarea sodică Na_2. Acest lucru este confirmat și prin cantitatea mai mare de sare sodică Na_2 separată, față de cea calculată teoretic pe dreapta S_2S_3.

Răcirea III: 139,5 g soluție S_5, de compoziția arătată, se răcește la 0°C sub agitare cu separarea sării potasice K_3. Întrucît evaporarea III a fost condusă pînă în punctul triplu Q, la răcire se va separa numai sare cu compoziția corespunzătoare punctului M din figura 6, cu $K = 100\%$ și $SO_4 = 4$. Prin filtrare la 0°C și uscare s-au obținut 20 g sare K_3, față de 25 g teoretic, de compoziția arătată în tabela 2 și reprezentată grafic în figura 5, acesta fiind cea mai bogată în potasiu. Ca și în cazul celorlalte săruri potasice K_1, K_2, datorită soluției aderente la cristale — care a fost în cantitate mai mare sau mai mică în funcție de mărimea lor — sarea K_3 a fost impurificată cu ioni de sodiu și clor care i-au modificat însă într-o mai mică măsură compoziția față de cea teoretică. Soluția (S_6) rezultată la această filtrare în cantitate de

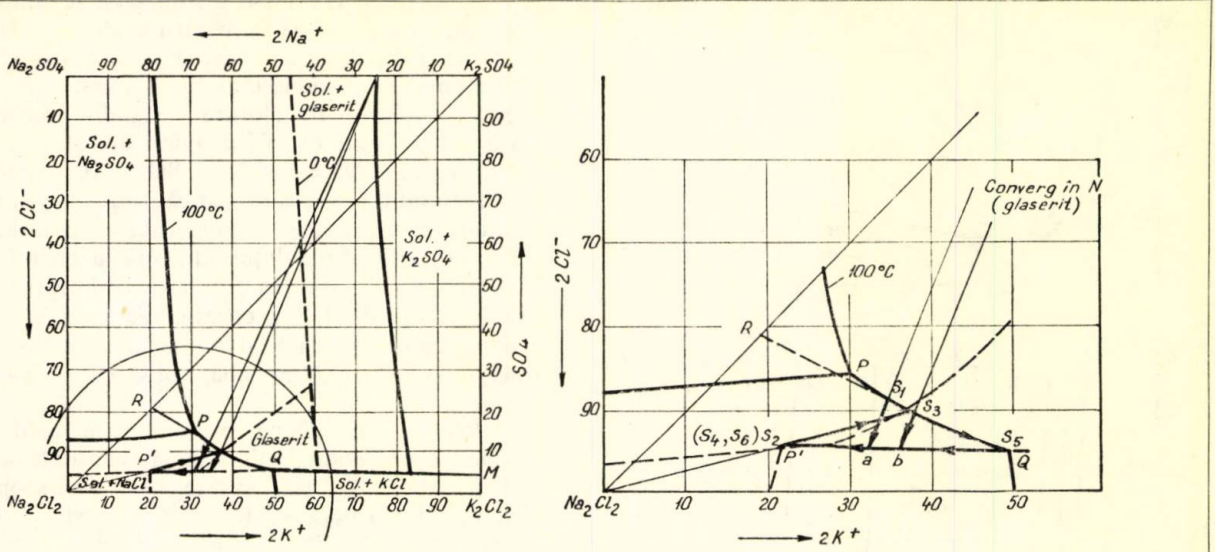


Fig. 6. Ciclul de evaporări — răciri succesive realizat experimental.

106 g are compoziția practic identică cu soluțiile S_2, S_4, respectiv aceea a punctului triplu P' la 0°C.

Evaporarea IV: 106 g soluție S_6 cu 0,36 mol sare în soluție, de compoziția ionică Na = 74% și SO_4 = 6% și cu apă 16,5 mol/mol sare, se evaporă la sec, în vederea eliminării celor circa 60 g apă și obținerii sării potasice K_4. Experimental s-au obținut 44,4 g față de 45,5 g calculate teoretic de compoziția arătată în tabela 2.

Rezultatele obținute pe cale experimentală au verificat practic calculul teoretic. Impurificarea sărurilor separate în diversele faze ale operației de cristalizare, prin soluții aderente la cristale, poate fi micșorată față de datele experimentale obținute, utilizînd aparate de cristalizare capabile să furnizeze cristale de dimensiuni mari și uniforme.

Sînt în curs experimentări pentru stabilirea tipului optim de cristalizor, și anume: cristalizor cu tub central și șicane (DTB), care să satisfacă acest deziderat.

Pentru a ușura urmărirea datelor din tabela 2, se arătă mai jos modul de calcul pentru primul ciclu de concentrare și răcire.

Exemplificarea modului de calcul în primul ciclu de evaporare și răcire din tabela 2

Evaporarea I

Intră: 1 500 g soluție (S) formată din:

apă = 1 500 × 0,75 = 1 125 g = 39,7 moli

sare = 1 500 × 0,25 = 375 g = 2,9 moli

Iese: 410 g apă evaporată = 22,8 moli

1 090 g soluție (S_1) formată din:

apă = 715 g = 39,7 moli

sare = 375 g = 2,9 moli

Conținutul de apă al soluției este, deci, de 39,7/2,9 = 13,7 mol apă/mol sare, ceea ce corespunde cu conținutul de apă pe izoterma de 100°C, corespunzător compoziției ionice a soluției S_1.

Răcire I

S-a considerat că procesul de cristalizare prin răcire decurge în două etape, și anume: etapa I cu separare de glazerit și etapa II cu separarea amestecului de KCl + K_2SO_4, corespunzător punctului M din diagrama Jänecke.

Etapa I (separare de glazerit)

Intră: 1 090 g soluție (S_1) formată din:

apă = 715 g = 39,7 moli

sare = 375 g = 2,9 moli

Iese: cristale de glazerit $= 2{,}9 \times \frac{5{,}35}{100} = 0{,}156$ mol = 25,9 g

soluție (de compoziția a) $= 2{,}9 \times \frac{94{,}65}{100} = 2{,}74$ moli.

Procentele de 5,35% glazerit și 94,65% sare în soluție s-au determinat grafic pe diagramă, aplicînd regula pîrghiilor.

Etapa II *(separarea sării de compoziția M)*

Intră: soluție de compoziția a = 2,74 mol

Iese: amestec de compoziția $M = 2{,}74 \frac{10{,}3}{100} = 0{,}283$ mol = 44 g

soluție (S_2) $= 2{,}74 \frac{89{,}7}{100} = 2{,}457$ mol

Procentele de 10,3% cristale și 89,7% sare în soluție s-au determinat grafic ca mai sus.

Compoziția medie a cristalelor separate în cele două etape de răcire arătate rezultă din calculul mediei ponderate:

0,156 moli cu Na —25%
SO_4—100% (glazerit)

0,283 moli cu Na —0%
SO_4—4% (sare potasică M)

Total 0,439 moli sare cu $Na = \frac{0{,}156 \times 25}{0{,}439} = 8{,}9\%$

$$SO_4 = \frac{0{,}156 \times 100 + 0{,}283 \times 4}{0{,}439} = 37\%$$

Verificarea conținutului de apă

Apa inițială = 39,7 moli
Apa finală = 2,457 moli sare în soluție (S_2) × 16 moli apă/mol sare = 39,4 moli

16 moli apă/mol sare reprezintă conținutul de apă al punctului final al răcirii, aflat aproape de punctul triplu P' de pe izoterma de 0°C (15,6 moli apă/moli sare).

Tabela 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE ÎN COMPARAȚIE CU DATELE CALCULATE

Operația	Bilanț materiale			g total	Soluție sau cristale										
					sare		apă		comp. ionică			comp. gravim.			
					g	mol	g	mol	Na_2, %	SO_4, %	r, mol/mol	Na, %	K, %	SO_4, %	Cl, %
Evap. I	intră	soluție S		1 500	375	2,9	1125	62,5	67,7	11,4	21,5	5,9	4,75	2,14	12,2
	iese	soluție S_1 (calc.)*		1 090	375	2,9	715	39,7	67,7	11,4	13,7	5,9	4,75	2,14	12,2
		apă evaporată**		410	—	—	410	22,8	—	—	—	—	—	—	—
Răcirea I	intră	soluție S_1		1 090	375	2,9	715	39,7	67,7	11,4	13,7	5,9	4,75	2,14	12,2
	iese	cristale K_1	calc.	70	70	0,443	—	—	8,9	3,7	—	—	—	—	—
			experim.	60	60	—	—	—	14,5	10,9	—	2,6	46	7,3	44
		soluție S_2 (calc.)		1 030	—	2,457	—	39,7	78,5	5,5	16	—	—	—	—
Evap. II	intră	soluție S_2		1 030	—	2,457	—	39,7	78,5	5,5	16	—	—	—	—
	iese	cristale Na_1	calc.	125	125	1,07	—	—	100	0	—	—	—	—	—
			experim.	124	124	—	—	—	90	10,3	—	33	6	8,2	52,8
		soluție S_3 (calc.)*		438	—	1,387	—	16,7	61,5	10	12,0	—	—	—	—
		apă evap.**		418	—	—	418	23	—	—	—	—	—	—	—
Răcirea II	intră	soluție S_3		438	—	1,387	—	16,7	61,5	10	12,0	—	—	—	—
	iese	cristale K_2	calc.	47	47	—	—	—	4,4	20,8	—	—	—	—	—
			experim.	43,5	43,5	—	—	—	9,68	12,3	—	2,84	45,6	8,06	43,5
		soluție S_4 (calc.)		383	—	0,885	—	15,15	78,5	5,5	17,2	—	—	—	—
Evap. III	intră	soluție S_4		383	—	0,885	—	15,15	78,5	5,5	17,2	—	—	—	—
	iese	cristale Na_2	calc.	41,5	41,5	—	—	—	100	0	—	—	—	—	—
			experim.	45	45	—	—	—	90	10,3	—	33,1	6,5	7,7	52,7
		soluție S_5 (calc.)*		139,5	—	0,531	—	6,45	61,5	10	12,15	—	—	—	—
		apă evap.***		172	—	—	172	9,55	—	—	—	—	—	—	—
Răcirea III	intră	soluție S_5		139,5	—	0,531	—	5,6	61,5	10	10,5	—	—	—	—
	iese	cristale K_3	calc.	25	25	0,17	—	—	0	4	—	—	—	—	—
			experim.	20	—	—	—	—	6,25	7,25	—	1,9	46,5	5	46,6
		soluție S_6 (calc.)		106	—	0,36	60	3,3	6	74	9,2	—	—	—	—
Evap. IV (sec)	intră	soluție S_6		106	—	0,36	60	3,3	6	74	9,2	—	—	—	—
	iese	cristale K_4	calc.	45,5	45,5	0,36	—	—	74	6	—	26,9	16,05	4,55	52,5
			experim.	44	44	—	—	—	74	7,2	—	25,61	15,9	5,59	52,9
		apă evap.		60	—	—	60	3,3	—	—	—	—	—	—	—

* Cantitatea de soluție determinată experimental, compoziția calculată.
** Apa evaporată experimental a coincis cu cea calculată.
*** S-a evaporat apă mai mult decît cantitatea calculată (r = 10,5 în loc de 12,15).

Posibilităţi de utilizări tehnologice

Avînd în vedere folosirea acestor săruri de potasiu la fabricarea îngrăşămintelor complexe concentrate, care necesită materii prime cu conţinut cît mai ridicat în K_2O, s-a calculat compoziţia ponderată a sării rezultate cu şi fără sare potasică K_4, precum şi randamentul de cristalizare pe fiecare fază şi total.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Produsul	Cantitatea, g	K		Randament de cristalizare, %
		g	%	
Soluţie iniţială *S*	1 500	4,75	71,25	—
Sare potasică K_1	60	46	27,60	38,7
Sare potasică K_2	43,5	45,6	19,84	27,8
Sare potasică K_3	20	46,5	9,3	13,0
Sare potasică K_4	44	15,9	6,69	9,3
$K_1 + K_2 + K_3$	123,5	45,8	56,74	79,5
$K_1 + K_2 + K_3 + K_4$	167,5	37,8	64,43	88,8

Datele prezentate în tabela 3 arată că este posibil să se obţină un concentrat potasic ($K_1 + K_2 + K_3$) cu un conţinut de 45,8% K, respectiv 55% K_2O, cu randamente de cristalizare de 79,5%, utilizabil la obţinerea îngrăşămintelor complexe.

În cazul că se adaugă şi ultima sare, K_4, randamentul de cristalizare creşte la 88,8%, în schimb conţinutul în K, respectiv K_2O scade de la 55 la 45,5%.

Pentru a menţine ridicată concentraţia în K_2O a sării potasice — respectiv a îngrăşămîntului complex — soluţia finală S_6 se recirculă la faza de granulare, înlocuind parţial apa necesară acestei operaţii.

Concluzii

Pentru valorificarea potasiului din minereuri complexe poliminerale din ţara noastră, s-a pus la punct o tehnologie de fabricaţie, bazată pe insolubilizarea magneziului prin calcinare cu var, reducîndu-se astfel sistemul de săruri solubile la un sistem cuaternar.

În cadrul acestui sistem s-a stabilit pe diagrama Jänecke poziţia soluţiei iniţiale. Ţinînd seama de variaţia conţinutului de apă şi de compoziţia ionică a sărurilor, s-a realizat separarea clorurii de sodiu prin concentrare şi filtrare la cald şi a unor concentrate potasice prin răcire şi filtrare la rece. Datele experimentale au confirmat metoda grafică de calcul pe diagrama Jänecke, care se poate aplica indiferent de variaţia compoziţiei soluţiei iniţiale, determinată de variaţia analizei minereului.

Randamentul total de cristalizare a fost de circa 80%, cu posibilitatea de mărire prin controlul dimensiunii cristalelor în vederea reducerii cantităţii de soluţie aderentă şi prin spălarea acesteia.

Bibliografie

1. Mullin, J. W., Crystallization — Butterworths, London, 1961.
2. Findlay, A. Die Phasenregel und ihre Anwendungen, Verlag Chemie Grubh. Weinheim, Bergstr. 1958.
3. Zdanovski, A. B., Liahovskaia, E. I. Îndreptar pentru solubilităţi în sisteme apoase de mai multe componente. Ed. de Stat tehnico-ştiinţifică, Secţia chimie, Leningrad, II, 1954. p. 875.
4. Bred Gunn «Production of Potassium sulphate from Maturally Oecurring Sodium Sulphate and Potassium Chloride» — The Canadian Journal of Chemical Enginnering, aug. 1964, p. 187—190.

A. Spiliadis, Melanie Hilsenrath, Virginia Cornea, Eugenia Baltă, Georgeta Molău, Emilia Teodorescu şi Ludmila Predescu

COLORANŢI PENTRU FIBRE SINTETICE.

DIAZOTAREA 6-METOXI-2-AMINOBENZTIAZOLULUI

Aspecte teoretice

Diazotarea aminoderivaţilor heterociclici cu bazicitate sensibil scăzută la azotul aminic (în comparaţie cu anilina) nu se poate efectua în condiţiile clasice (soluţie acidă diluată), care sînt utilizate la aminele aromatice cu bazicitate « normală » (anilină, toluidine, anisidine, halogenaniline, mononitroaniline).

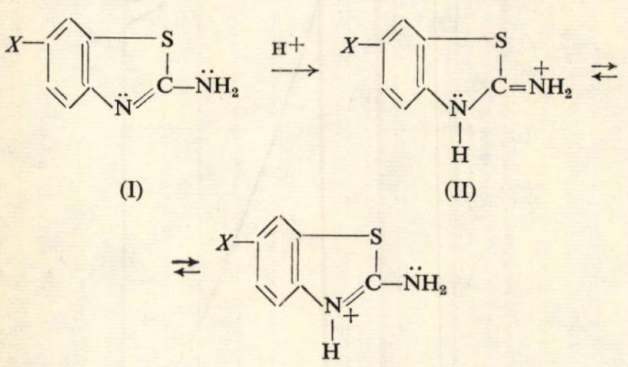
Diazotarea decurge în condiţii clasice numai la acei aminoderivaţi heterociclici care se comportă ca amine aromatice cu bazicitate « suficientă ».

Acesta este cazul, de exemplu, al 3-aminopiridinei, care se diazotează în soluţii apoase de acizi şi a cărei sare de diazoniu este destul de stabilă.

Cu totul altfel se comportă aminoderivaţii heterociclici cu bazicitate sensibil scăzută: 2-aminobenztiazol, 6-metoxi- sau 6-metil-2-aminobenztiazol, 3-amino-1,2,4-triazol etc.

În cazul acestor derivaţi, grupa amino primară are o densitate mică de electroni, deci o bazicitate sensibil scăzută, ceea ce face ca să fie necesare condiţii mai speciale de diazotare.

Astfel, dacă se iau în consideraţie, de exemplu, derivaţii 2-aminobenztiazolului, structura (I) (formularea clasică) este după cum se vede de tipul unei:



(I) (II)

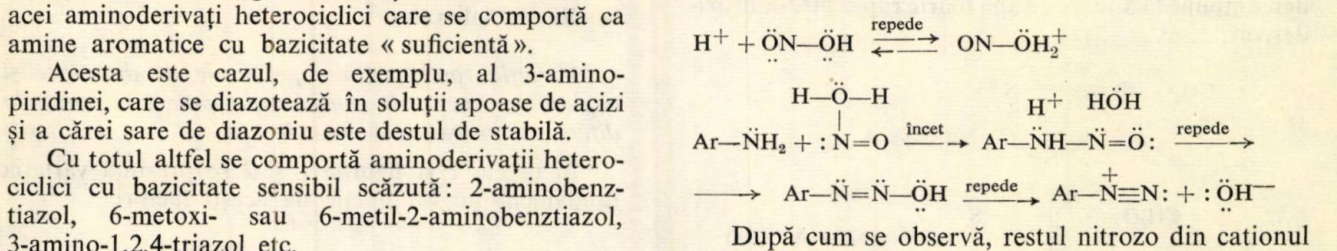
$X = H, CH_3, OCH_3$, etc. (III)

amidine ciclice, care, prin adiţia unui proton, trece în cationul stabilizat prin cele două structuri-limită (II) şi (III).

Acesta este şi motivul pentru care aceste substanţe au comportări chimice oarecum anormale. Alchilarea, de exemplu, are loc la heteroatomul de azot, şi nu la azotul aminic (din cauza densităţii mici de electroni de la acest atom).

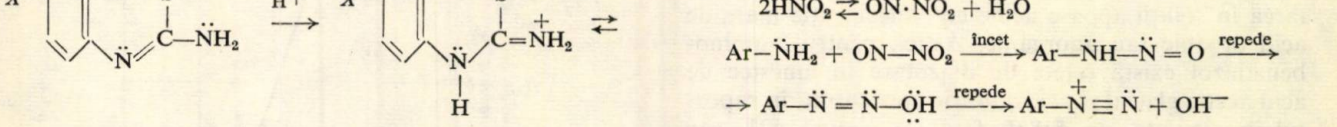
Problema poate fi privită şi din punctul de vedere al vitezei de diazotare.

Studiile cinetice au arătat că, în soluţie apoasă acidă (circa 0,05 molară), forma activă a agentului de diazotare (mai corect de *N*-nitrozare) este cationul acidului azotos:



După cum se observă, restul nitrozo din cationul $ON-OH_2^+$ vine sub forma de cation $:\overset{+}{N}=O$, care, pentru a se adiţiona la grupa amino primară a aminei aromatice, necesită o densitate (deci bazicitate) minimă de electroni la atomul de azot aminic.

În soluţie slab acidă (0,002 molară), forma activă a agentului de nitrozare este trioxidul de azot, care însă lucrează asupra aminei aromatice prin acelaşi mecanism:



După cum se vede, reacţia determinantă de viteză este de asemenea cea de *N*-nitrozare, care, în condiţiile arătate, este dependentă de asemenea de densitatea de electroni (deci de bazicitatea) de la atomul de azot aminic.

Acesta a fost modul de interpretare a datelor cinetice pentru cazul aminelor aromatice cu bazicitate « suficientă », deci cu bazicitate destul de apropiată de a anilinei.

Explicaţia nu a mai fost plauzibilă cînd s-a trecut la studiul aminelor aromatice cu bazicitate sensibil mai scăzută (2,4-dinitroanilină, aminoderivaţii heterociclici menţionaţi etc.).

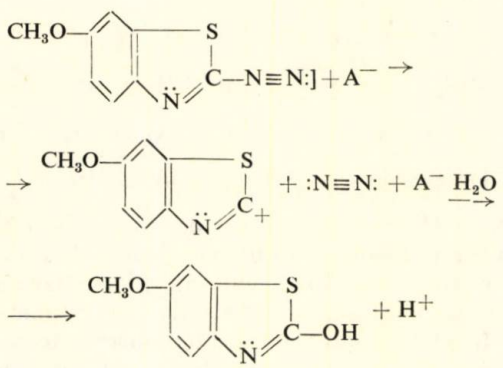
Practic s-a remarcat că diazotarea acestor compuși trebuie efectuată în soluții apoase acide cu concentrație mare.

Studiile spectroscopice [1] efectuate pe soluții concentrate (40—60% acid sulfuric sau percloric) au arătat că, la astfel de concentrații, acidul azotos nu se mai află sub formă de $ON-OH_2^+$ sau N_2O_3, dar sub formă de ioni de nitrozoniu ($NO^+HSO_4^-$), ionul de nitrozoniu (NO^+) fiind cel mai puternic agent de nitrozare.

Acesta este motivul pentru care substanțe cu bazicitate sensibil scăzută (2, 4-dinitroanilină, 2-aminobenztiazol și derivați etc.) necesită concentrații mari de acid mineral. Reacția de *N*-nitrozare, care este determinantă de viteză (fiind cea mai lentă), este menținută totuși la o viteză acceptabilă prin creșterea activității agentului de nitrozare (creșterea procentuală a ionului de NO^+).

O altă problemă importantă în procesul de diazotare a aminoderivaților heterociclici cu bazicitate mică o constituie stabilitatea scăzută a soluțiilor apoase de diazoderivați, care suferă reacția de degradare, prin substituție nucleofilă, cu formare de hidroxi- sau halogenoderivați. Descompunerea este dependentă de concentrația acidului în soluția apoasă, de natura lui și de temperatură.

Astfel, 6-metoxi-2-aminobenztiazolul, care se poate diazota cu randament mare (așa cum se va arăta în continuare) în soluție de H_2SO_4 de 40%, se descompune la diluare cu apă foarte rapid în 2-hidroxiderivat:



Considerațiile teoretice arătate explică motivul pentru care brevetele din ultimii ani efectuează diazotarea în soluții apoase acide cu concentrație mare de acid organic sau anorganic. Astfel, pentru 2-aminobenztiazol există rețete de diazotare în amestec de acid acetic glacial și acid sulfuric concentrat, în raportul în greutate de 5:8:1 față de amină [2], sau 12:1,5:1 [3], sau în amestec de acid formic și acid sulfuric în raportul 1,6: 7,3: 1 față de amină [4]. În cazul 4, 6-dinitro-2-aminobenztiazolului se lucrează în acid fosforic 85% în raportul 10: 1 față de amină [5]. Pentru 5-nitro-2-aminobenztiazol se propune diazotarea într-un amestec de acid propionic și acid acetic în raportul de 2:12:1 față de amină [6], iar pentru 6-metil-sulfonil-2-aminobenztiazol se efectuează reacția în amestec de acid propionic și acetic în raportul în greutate de 2:10:1 față de amină [7].

Pentru 6-metil-2-aminobenztiazol se propune amestecul de acid formic 85%, acid acetic glacial și acid clorhidric în raportul de 18:4:4:1 față de amină [8].

În sfîrșit, pentru 6-metoxi-2-aminobenztiazol se propun rețete de diazotare în amestec de acid acetic glacial și acid sulfuric concentrat, în raportul 14:1,4:1 față de amină, sau în amestec de acid acetic glacial, propionic și acid sulfuric concentrat în raportul de 10:3:2:1 față de amină [9, 10].

Se observă faptul că se utilizează cantități mari de acid acetic, formic sau fosforic, ceea ce nu este indicat din punct de vedere economic, fiind necesară o recuperare sau o neutralizare a lor. De asemenea este dezavantajos tehnologic faptul că se introduce nitritul de sodiu ca acid nitrozilsulfuric.

Din acest motiv s-a efectuat studiul de laborator prezentat în continuare, în lumina considerațiilor teoretice arătate, care a permis realizarea unei rețete de diazotare cu avantaje economico-tehnologice față de cele din literatura de specialitate.

El constă în precizarea influenței pe care o au asupra randamentului, la diazotarea 6-metoxi-2-aminobenztiazolului, următorii parametrii: concentrația de amină în masă, concentrația amestecului de acizi ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) în apă, concentrația H_2SO_4 în apă, temperatura de reacție etc.

S-a ales studiul 6-metoxi-2-aminobenztiazolului, dată fiind importanța pe care o prezintă el ca diazocomponentă în obținerea coloranților bazici pentru fibre sintetice (cuplanta fiind *N*, *N*-dimetil- sau -dietilanilina, sau mai recomandabil, *N*-metil-difenilamina).

Studiu de laborator

Variația randamentului pe fazele de diazotare și cuplare în funcție de concentrația aminei în masă, la diferite temperaturi de reacție

În tabela 1 și figurile 1 și 2 se prezintă variația randamentului în funcție de acești factori.

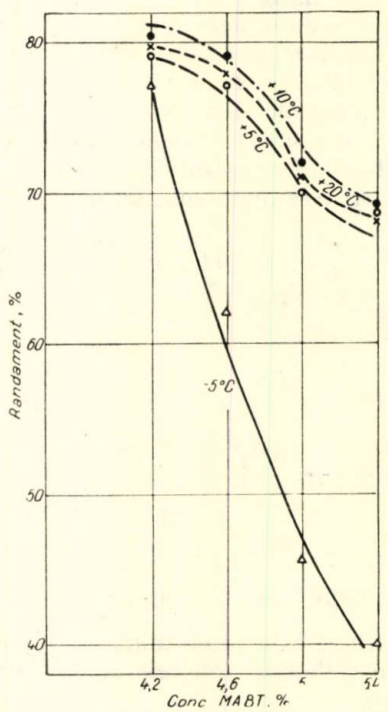


Fig. 1. Variația randamentului în funcție de concentrația MABT în masă la diferite temperaturi.

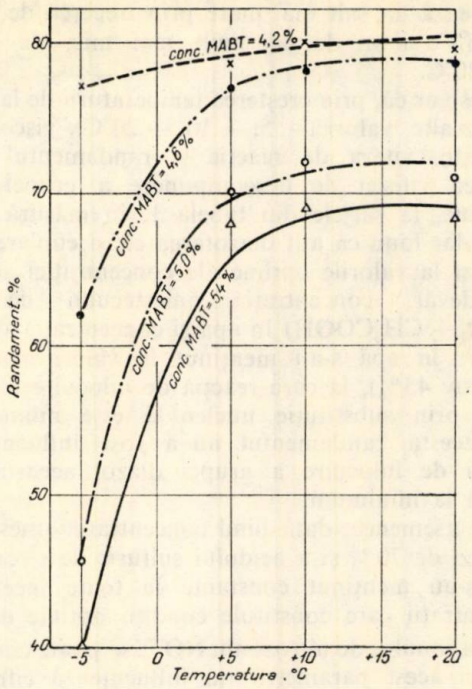


Fig. 2. Variația randamentului în funcție de temperatura de reacție la diverse concentrații de MABT în masă.

Concentrația 6-metoxi-2-aminobenztiazolului (MABT) în masă s-a calculat în grame MABT existente în 100 g masă de reacție (H_2SO_4 + CH_3COOH + + H_2O totală + MABT), concentrația amestecului de acizi în apă ca grame de amestec (H_2SO_4 + + CH_3COOH) conținute în 100 g amestec (H_2SO_4 + + CH_3COOH + H_2O totală), iar concentrația H_2SO_4 în apă s-a exprimat în grame de H_2SO_4 raportate la 100 g amestec de H_2SO_4 + H_2O totală.

După cum se vede în tabela 1 toate încercările au fost duse pînă la obținerea colorantului finit, menținîndu-se mereu aceleași condiții la cuplare (circa 70% concentrație de amestec de acizi în apă). Această condiție se va respecta la toate șarjele care se vor efectua. În felul acesta se consideră că s-a efectuat cuplarea în aceleași condiții și deci se poate considera că randamentul variază numai în funcție de condițiile create la diazotare.

Excesul de $NaNO_2$ și cel de cuplantă (*N*,*N*-dimetilanilină) a fost de asemenea menținut același (10% față de stoichiometric).

Variația concentrației de MABT în masă a urmărit precizarea rolului pe care îl are acest parametru în determinarea vitezei de reacție și de asemenea o micșorare a cantităților de acizi, indicate de literatura de specialitate, care sînt mult prea mari și greu acceptabile pentru tehnologia industrială.

Variația temperaturii de reacție (−5, +5, +10, +20°C) a urmărit realizarea unei viscozități minime prin mărirea solubilității bazei în amestecul acid.

Din datele tabelei 1 și din figurile 1 și 2 se pot trage unele concluzii de ordin practic și teoretic.

Pe măsură ce crește concentrația de MABT în masă (4,2, 4,6, 5,0, 5,4%), viteza de reacție ar trebui să fie favorizată sau, în cel mai rău caz, să rămînă neinfluențată, dată fiind existența agentului de diazotare energic în mediu de acid tare (ionul de nitrozoniu NO^+). În realitate se observă că o creștere a concentrației MABT determină o scădere de randament, care este accentuată și de temperatura de reacție. Cauza acestei scăderi de randament trebuie să fie de ordin fizic.

Tabela 1

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA MABT ÎN MASĂ *

Nr. șarje	Diazotare									Cuplare				
	CH_3COOH glacial, g	H_2SO_4 94%, g	H_2O totală în masă, g	concentrație inițială MABT în masă, %	concentrație inițială (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă, %	concentrație H_2SO_4 în apă		timp de reacție, min	temperatură de reacție, °C	CH_3COOH glacial, g	H_2SO_4 94%, g	H_2O, g	concentrație inițială (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă, %	randament (diazotare + cuplare), %
						inițială, %	finală, %							
1	195	100	115	4,2	70	45	37—38	90	—5	19,5	10	11,5	70	77
2	195	100	115	4,2	70	45	37—38	90	+5	19,5	10	11,5	70	78,5
3	195	100	115	4,2	70	45	37—38	90	+10	19,5	10	11,5	70	80
4	195	100	115	4,2	70	45	37—38	90	+20	19,5	10	11,5	70	79
5	175,5	90	105	4,6	70	45	36—37	90	—5	39	20	21,5	70	62
6	175,5	90	105	4,6	70	45	36—37	90	+5	39	20	21,5	70	78
7	175,5	90	105	4,6	70	45	36—37	90	+10	39	20	21,5	70	79
8	175,5	90	105	4,6	70	45	36—37	90	+20	39	20	21,5	70	79,5
9	158	80	90	5,0	70	45	36—37	90	—5	56,5	30	31,5	70	45,5
10	158	80	90	5,0	70	45	36—37	90	+ 5	56,5	30	31,5	70	70
11	158	80	90	5,0	70	45	36—37	90	+10	56,5	30	31,5	70	72
12	158	80	90	5,0	70	45	36—37	90	+20	56,5	30	31,5	70	71
13	150	75	80	5,4	70	45	36—37	90	— 5	72,5	40	41,5	70	40
14	150	75	80	5,4	70	45	36—37	90	+ 5	72,5	40	41,5	70	68
15	150	75	80	5,4	70	45	36—37	90	+10	72,5	40	41,5	70	69
16	150	75	80	5,4	70	45	36—37	90	+20	72,5	40	41,5	70	68,5

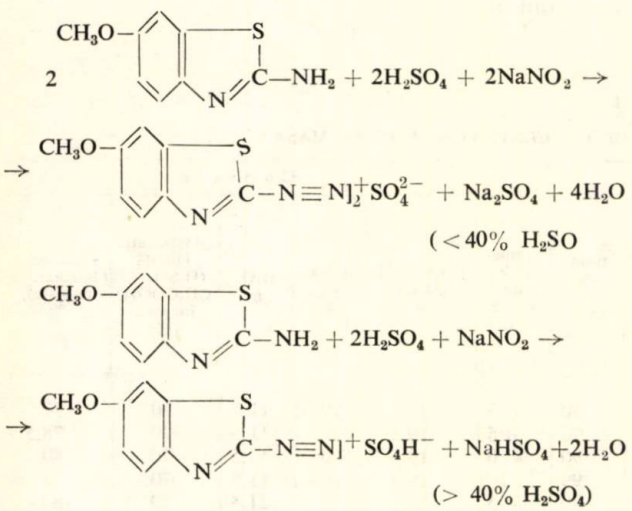
* Exces $NaNO_2$ = 10% față de stoichiometric.
Exces *N*,*N*-dimetilanilină = 10% față de stoichiometric.
MABT = 6-metoxi-2-aminobenztiazol.

Într-adevăr, creşterea concentraţiei de MABT în masă coincide cu o creştere a viscozităţii masei, ceea ce se observă şi practic în dificultatea progresivă a agitării, deşi se menţin aceleaşi condiţii de ordin mecanic. Începînd de la o anumită limită, această viscozitate (şi de asemenea scăderea solubilităţii sării MABT) lucrează în sens negativ, micşorînd viteza reacţiei de diazotare. Desigur că o scădere a temperaturii sub o anumită limită accentuează şi mai mult această creştere a viscozităţii, micşorarea vitezei de reacţie şi scăderea de randament.

Astfel, la o concentraţie de MABT în masă de 4,2% şi la o concentraţie constantă de amestec de acizi ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) în apă de circa 70% se obţine un randament maxim de 78—80%, la temperatura de reacţie de +10°C. Mărind concentraţia de MABT de la 4,2 la circa 5,4%, la aceeaşi concentraţie de amestec de acizi (70%) şi la aceeaşi temperatură de reacţie de +10°C, se remarcă o scădere a randamentului de la 80 la 70%. Aşa cum s-a arătat, prin această mărire a concentraţiei creşte viscozitatea, care defavorizează reacţia de diazotare.

Se pare că limita optimă a concentraţiei ar fi cea din jurul valorii de 4,2%, deoarece efectuarea unei diazotări la o concentraţie de 3,8% menţine randamentul la aceeaşi valoare maximă de 78—80%.

Trebuie menţionat faptul că în coloana 8 (tabela 1) se indică, pentru acidul sulfuric, concentraţiile finale în apă (la sfîrşitul diazotării), dependente de consumul de acid sulfuric în reacţie. Acest consum este de 2 moli de H_2SO_4/mol de amină, cînd se lucrează la o concentraţie de H_2SO_4 mai mare de 40%, şi de 1 mol de acid sulfuric/mol de amină, în cazul efectuării diazotării la concentraţii mai mici de 40%, conform următoarelor ecuaţii:



În cele ce urmează, în tabele, la coloana privind concentraţia H_2SO_4 în apă se vor reda concentraţiile iniţiale şi finale.

Temperatura de reacţie lucrează în două sensuri: mărirea vitezei de reacţie prin micşorarea viscozităţii şi micşorarea randamentului printr-o mărire a vitezei de descompunere a grupei diazo.

Astfel, la aceeaşi concentraţie de MABT în masă, dar la temperaturi de reacţie cu valori crescînde (—5, + 5, + 10, + 20°C), randamentul creşte concomitent cu creşterea temperaturii. Această creştere marchează un salt mai mare prin trecerea de la —5 la + 5°C şi un decalaj mult mai mic, de la + 5 la + 20°C.

Desigur că, prin creşterea temperaturii de la —5°C la celelalte valori (+ 5, + 10, + 20°C), viscozitatea descreşte, viteza de reacţie şi randamentul cresc. Mărirea vitezei de descompunere a grupei diazo intervine, la şarjele din tabela 1, în măsură foarte mică, dat fiind că atît diazotarea cît şi cuplarea s-au efectuat la valorile optime ale concentraţiei acizilor. Într-adevăr, concentraţia amestecului de acizi ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) în apă şi concentraţia de acid sulfuric în apă s-au menţinut la valori mari (70, respectiv 45%), la care reacţia de înlocuire a grupei diazo prin substituţie nucleofilă este minimă. În felul acesta, randamentul nu a fost influenţat de reacţia de înlocuire a grupei diazo, aceasta fiind redusă la minimum.

De asemenea, dată fiind concentraţia amestecului de acizi de 70% şi a acidului sulfuric de circa 45%, care s-au menţinut constante la toate încercările, concentraţii care constituie condiţii optime de existenţă a ionului de nitrozoniu NO^+, se poate considera că nici acest parametru nu influenţează cifrele de randament.

Din cele arătate reiese că în variaţia parametrilor arătaţi (concentraţia de MABT şi temperatura de reacţie), factorul care influenţează randamentul în mod preponderent este viscozitatea masei.

De asemenea este posibil ca în acelaşi sens cu viscozitatea să lucreze şi solubilitatea MABT ca sare în acidul acetic, solubilitate care este influenţată şi de temperatură.

Variaţia randamentului în funcţie de concentraţia amestecului de acizi ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) *în apă, la diverse temperaturi de reacţie*

În tabela 2 şi în figurile 3 şi 4 s-a urmărit modul cum variază cifra de randament în funcţie de diver-

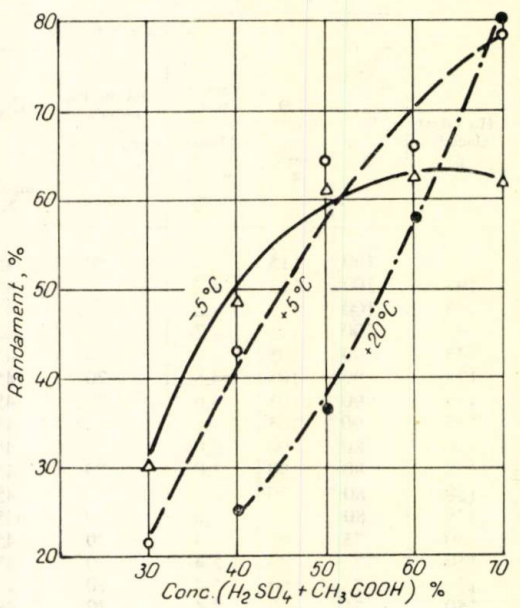


Fig. 3. Variaţia randamentului în funcţie de concentraţia amestecului de acizi ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) în apă, la diverse temperaturi de reacţie.

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA AMESTECULUI DE ACIZI (H_2SO_4 + CH_3COOH) ÎN APĂ

Nr. șarjei	Concentrația inițială a amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă, %	Starea masei înainte de adăugare $NaNO_2$	Decompunere	Temperatură de reacție, °C	Timp de reacție, min	Concentrație H_2SO_4 în apă		Concentrația MABT în masă, %	Randament, %
						inițiala, %	finală, %		
17	70	suspensie	nu	— 5	90	45	38	4,6	62
18	65	suspensie	nu	— 5	90	37	34	4,6	62
19	60	suspensie	nu	— 5	90	32,5	29	4,6	61,5
20	50	soluție	nu	— 5	90	25	21	4,6	61
21	40	soluție	slabă	— 5	90	18	14,5	4,6	48
22	30	soluție	pronunțată	— 5	90	12,5	9	4,6	30
23	70	suspensie	nu	+ 5	90	45	38	4,6	78
24	60	suspensie	nu	+ 5	90	32,5	29	4,6	66
25	50	soluție	nu	+ 5	90	25	21	4,6	64
26	40	soluție	slabă	+ 5	90	18	14,5	4,6	43
27	30	soluție	pronunțată	+ 5	90	12,5	9	4,6	21
28	70	suspensie	nu	+20	90	45	38	4,6	79,5
29	60	soluție	slabă	+20	90	32,5	29	4,6	58
30	50	soluție	slabă	+20	90	25	21	4,6	36,5
31	40	soluție	pronunțată	+20	90	18	14,5	4,6	25
32	30	soluție	mare	+20	90	12,5	9	4,6	rășini

MABT = 6-metoxi-2-aminobenztiazol.

sele valori ale concentrației amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă și în mod implicit ale concentrației de acid sulfuric în apă.

În modul acesta s-a căutat să se stabilească, cu concluzii semicantitative, valorile minime ale acestor concentrații de acizi, sub care proporția de ion de nitrozoniu NO^+ scade și deci viteza de diazotare se micșorează.

Desigur că în cazul acestor încercări, dată fiind variația cifrei de concentrație a acizilor, intervine și creșterea vitezei de descompunere a grupei diazo, cu o pondere cu atît mai mare cu cît temperatura este mai mare și concentrația de acizi mai mică.

Din tabela 2 și din figurile 3 și 4 se pot trage unele concluzii de importanță tehnologică și teoretică.

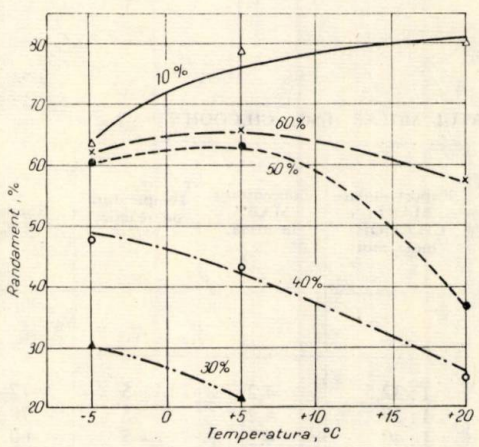


Fig. 4. Variația randamentului în funcție de temperatură la diferite concentrații ale amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă.

Astfel, la șarjele 17, 18, 19 și 20, cu concentrații de acizi de la 70 la 50% și cu o concentrație constantă de MABT în masă de 4,6%, se obține randamentul de numai 60—62%, din cauza viscozității mari determinate de temperatura joasă de reacție de —5°C (tabela 1, șarja 5).

Din momentul trecerii la temperaturi de reacție cu valori mai mari de + 5°C, viscozitatea mai mică permite obținerea de randamente mai mari, cu condiția de a lucra la concentrația maximă de amestec de acizi și respectiv de acid sulfuric (70, respectiv 45%).

În cazul efectuării reacției la —5°C, deci la o temperatură cu minimă degradare a acidului azotos și a grupei diazo, randamentul se menține constant la concentrațiile de 70—50% concentrație de acizi. Aceasta arată că, la temperatura de reacție de —5°C, formarea de ion de nitrozoniu NO^+ ar avea loc aproximativ în aceeași proporție, pe intervalul de concentrații arătat. Prin trecerea la temperaturi de reacție mai mari, într-adevăr crește randamentul (prin scăderea viscozității), dar reacția de degradare a acidului azotos determinată de creșterea temperaturii, precum și a grupei diazo, determinată și de scăderea concentrației de acizi, devine mai accentuată. Deci se poate considera că proporția de ioni NO^+ continuă să fie maximă, dar reacția de substituție nucleofilă a grupei diazo devine mult mai accentuată din cauza ridicării temperaturii.

Astfel, șarjele 23 și 28 au randament maxim (78—79,5%) față de șarja 17 (62%), datorită faptului că viteza reacției de diazotare este mai mare la temperatură mai mare. În schimb, șarjele 18—20, 24 și 25, 29 și 30 au randamente mai mici, și anume ultimele două mai mici decît primele, pentru că reacția de degradare a grupei diazo crește la o valoare pro-

nunţată. Şarjele 20, 25 şi 30 au randamente de 61, 64 şi 36,5%.

Se remarcă faptul că în cazul şarjelor 23, 24 şi 25 se realizează condiţii optime în sensul unei viteze de diazotare maxime şi al unei viteze minime de descompunere a acidului azotos şi a grupei diazo. Acestea se datoresc desigur, în primul rînd, temperaturii de reacţie de + 5°C.

Sub concentraţia amestecului de acizi de 50% (concentraţia iniţială de acid sulfuric în apă de circa 25%) randamentul începe să scadă sensibil. Acesta este determinat de creşterea vitezei de degradare a acidului azotos şi de scăderea procentului de ioni de NO^+ (din cauza scăderii concentraţiei de acid şi creşterii vitezei de substituţie nucleofilă a grupei diazo (accentuată de o temperatură mai ridicată şi de o concentraţie mai mică de acizi).

Astfel, la + 20°C temperatură de reacţie şi 30% concentraţie a amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă, produsul este degradat complet. Se obţine o răşină.

Scăderea de randament sub concentraţia de amestec de acizi de 50% este cu atît mai accentuată cu cît temperatura este mai ridicată. Astfel, şarjele 21, 26 şi 31 lucrate la concentraţia de 40% de amestec de acizi (18% H_2SO_4 iniţial în apă) şi la temperaturile de −5, +5 şi +20°C au randamente de 48, 43 şi 25%.

Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar H_2SO_4 : CH_3COOH *(tabela 3)*

Variaţiile făcute în acest caz au urmărit clarificarea modului în care variază randamentul în funcţie de proporţia de acid acetic faţă de acidul sulfuric, dat fiind rolul pe care îl are viscozitatea masei de reacţie şi dată fiind influenţa acidului acetic asupra viscozităţii.

S-a lucrat la o concentraţie constantă de MABT în masă de 4,2% şi la temperatura de reacţie de −5°C.

Pentru a menţine constantă concentraţia MABT în masă, la aceste încercări, pe măsură ce se micşorează cantitatea de acid sulfuric se măreşte cea de acid acetic, menţinîndu-se constantă concentraţia amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă (circa 70%).

Prin aceste condiţii s-a căutat să se realizeze micşorarea viscozităţii, dat fiind faptul că s-a considerat că acidul acetic, ca mediu de reacţie, favorizează fluiditatea masei, în contrast cu acidul sulfuric.

Din încercările efectuate s-a observat că în momentul în care raportul molar dintre acidul sulfuric şi acidul acetic scade sub o anumită valoare, randamentul începe să scadă, deşi concentraţia de MABT în masă şi concentraţia amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă se menţin constante.

Motivul rezidă probabil în rolul pe care îl are acidul acetic în acest proces de diazotare. El este un mediu de reacţie, care poate lucra şi ca un diluant şi ca un dizolvant (fie al sulfatului de MABT, fie al acidului azotos), în timp ce acidul sulfuric este cel care, în calitate de acid tare, garantează formarea ionului de nitrozoniu NO^+.

Deoarece în încercările acestea concentraţia amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) a fost menţinută constantă şi la o valoare de 70%, nu se poate explica scăderea de randament ca fiind determinată de mărirea vitezei de degradare a grupei diazo (în nici un caz ca o cauză principală). Făcînd abstracţie de existenţa acidului acetic, se constată că, de fapt, prin scăderea raportului molar H_2SO_4 : CH_3COOH, se realizează o scădere a concentraţiei de acid sulfuric în apă.

Or, aşa cum s-a arătat la mecanismul reacţiei de diazotare a aminoderivaţilor heterociclici cu bazicitate sensibil scăzută şi cum se va arăta în continuare la încercările care utilizează acid sulfuric fără acid acetic, prin atingerea unei limite inferioare a concentraţiei de H_2SO_4 în apă se atinge de fapt limita de la care procentul de ioni NO^+ începe să scadă, concomitent cu viteza de diazotare şi deci cu randamentul.

Variaţia randamentului în funcţie de concentraţia H_2SO_4 *în apă şi în absenţa* CH_3COOH

În figura 5 şi în tabelele 4 şi 5 se poate urmări modul în care variază randamentul în funcţie de concentraţia acidului sulfuric în apă, în cazul în care se lucrează în absenţa acidului acetic.

Tabela 3

VARIAŢIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCŢIE DE RAPORTUL MOLAR H_2SO_4: CH_3COOH

Nr. şarjei	Raport molar H_2SO_4: CH_3COOH, mol: mol	Concentraţia H_2SO_4 în apă		Concentraţia iniţială a amestecului de acizi (H_2SO_4 + CH_3COOH) în apă, %	Raport molar MABT: H_2SO_4, mol: mol	Raport molar MABT: CH_3COOH, mol: mol	Concentraţie MABT în masă, %	Temperatură de reacţie, °C	Randament, %
		iniţială, %	finală, %						
33	1: 3,25	45	38	70	1:10	1:32,5	4,2	−5	77—78
34	1: 5	37	34	70	1: 7,5	1:37	4,2	−5	78,5
35	1: 8	28	23	70	1: 5	1:40	4,2	−5	60
36	1:18	18	14,5	70	1: 2,5	1:45	4,2	−5	40

MABT = 6-metoxi-2-aminobenztiazol.

Lotul acesta de încercări a avut ca scop principal clarificarea rolului pe care îl îndeplinește acidul acetic și, pe plan secundar, precizarea posibilității de eliminare a acidului acetic care, după cum s-a văzut, intră cu o pondere mare și nedorită în rețeta din literatura de specialitate.

Din figura 5 și tabelele 4 și 5 se remarcă, de asemenea, dependența randamentului de parametrii arătați: viscozitatea masei, concentrația acidului, temperatura de reacție și în special prezența sau absența acidului acetic în masa supusă procesului de diazotare.

Astfel, se observă faptul că, pe măsură ce concentrația H_2SO_4 în apă scade, viteza de descompunere a grupei diazo crește, dar că efectul determinat de viscozitatea masei este mai puternic pînă la concentrația de circa 40% H_2SO_4 în apă.

La cele trei temperaturi de −5, +5 și +20°C se remarcă faptul că la concentrația de 60% H_2SO_4 în apă randamentul este mai mic decît cel obținut la concentrațiile de 50 și 40% H_2SO_4 în apă. În mod similar randamentele obținute la concentrația de 40% sînt mai mari decît cele corespunzătoare concentrației de 50%.

Explicația celor menționate rezidă în faptul că, pe măsură ce concentrația acidului sulfuric scade (pînă la 40% concentrație inițială), viscozitatea scade și deci viteza de reacție crește. Aceasta s-a remarcat clar într-o încercare făcută la concentrația de 70% H_2SO_4 în apă (care nu figurează în tabelă), la care procesul de diazotare nu a putut avea loc dat fiind faptul că nitritul de sodiu, din cauza viscozității foarte mari, nu era consumat de suspensia groasă (foarte greu agitabilă), acidă a aminei. Vaporii de oxizi de azot se elimină din masa de reacție fără a fi consumați.

Pe măsură ce temperatura crește, de la −5 la + 5°C, randamentul crește de la 44 la 54% și scade la 43% la o creștere a temperaturii de la + 5 la +20°C. Explicația rezidă în faptul că, pe măsură ce temperatura crește, crește și viteza de descompunere a acidului azotos și a grupei diazo și, în același timp, scade și viscozitatea (crește viteza de reacție). Din acest motiv randamentul crește cu scăderea concentrației de H_2SO_4 și, de asemenea, pentru același motiv, scade randamentul (pentru aceeași concentrație de acid) o dată cu creșterea temperaturii peste o anumită limită.

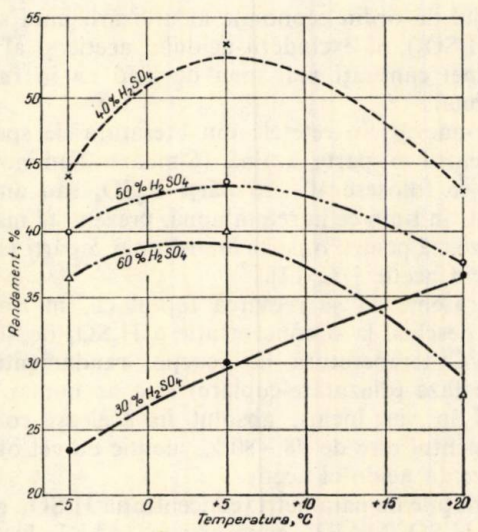


Fig. 5. Variația randamentului în funcție de temperatură la diverse concentrații de H_2SO_4 în apă.

După cum se observă, se pare că punctul de viscozitate minim (deci viteză de reacție maximă) și de viteză minimă de descompunere a acidului azotos și a grupei diazo s-ar afla la concentrația de acid de 40% H_2SO_4 în apă și la temperatura de +5°C.

Sub concentrația inițială de 40% H_2SO_4 în apă, se creează într-adevăr o viscozitate mult mai mică (solubilizare mai mare a sulfatului de MABT) dar, în același timp, se trece în domeniul de concentrație de acid la care procentul de ioni de nitrozoniu NO^+ devine tot mai mic.

Trebuie menționat și faptul că, la concentrația de 30% H_2SO_4, efectul viscozității micșorate contraechilibrează în așa măsură scăderea procentului de ioni de NO^+ și mărirea vitezei de degradare a acidului azotos și a grupei diazo (care crește cu temperatura), încît randamentul obținut la +20°C (36,5% la șarja 48) este mai mare decît cel obținut la șarja 44 (30%), acesta fiind mai mare decît cel de la șarja 40 (23,5% randament).

Pentru o comparare a rezultatelor obținute la diverse concentrații de acid sulfuric, în absența sau în prezența acidului acetic, se pot urmări rezultatele din tabela 5.

Se observă faptul că la șarjele (33, 50 și 51), efectuate în acid acetic, randamentele obținute (77—78, 77 și 40%) la concentrațiile de 45, 40 și 20% H_2SO_4 în apă (calculate făcînd abstracție de prezența acidului acetic), sînt superioare celor rezultate (40, 44 și 21%) la șarjele (38, 39 și 49) efectuate numai în acid sulfuric și în absența acidului acetic.

Acest decalaj se menține, după cum se observă și la temperaturi mai mari (+5 și +20°C). Cauzele acestor diferențe au fost arătate.

Studiul prezentat a pus problema găsirii unor condiții de reacție care să permită eliminarea

Tabela 4

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA H_2SO_4 ÎN APĂ ȘI ÎN ABSENȚA CH_3COOH

Nr. șarjei	Concentrația H_2SO_4 în apă		Concentrația MABT în masă, %	Descompunere	Timp de reacție, min	Temperatura de reacție, °C	Randament, %
	inițială, %	finală, %					
37	60	55	4,2	nu	90	— 5	36,5
38	50	45	4,2	nu	90	— 5	40
39	40	37	4,2	foarte slabă	90	— 5	44
40	30	27	4,2	accentuată	90	— 5	23,5
41	60	55	4,2	nu	90	+ 5	40
42	50	45	4,2	nu	90	+ 5	43,5
43	40	37	4,2	slabă	90	+ 5	54
44	30	27	4,2	accentuată	90	+ 5	30
45	60	55	4,2	nu	90	+20	27,5
46	50	45	4,2	foarte slabă	90	+20	37,5
47	40	37	4,2	accentuată	90	+20	43
48	30	27	4,2	accentuată	90	+20	36,5

MABT = 6-metoxi-2-aminobenztiazol.

Tabela 5

COMPARAȚIA ȘARJELOR EFECTUATE ÎN H_2SO_4 CU CELE EFECTUATE ÎN $H_2SO_4 + CH_3COOH$

Nr. șarjei	Șarje efectuate în H_2SO_4						Nr. șarjei	Șarje efectuate în $H_2SO_4 + CH_3COOH$					
	Concentrație H_2SO_4 în apă		concentrație MABT în masă, %	temperatură de reacție, °C	descompunere	randament, %		concentrație H_2SO_4 în apă		concentrație MABT în masă, %	temperatură de reacție, °C	descompunere	randament, %
	inițială, %	finală, %						inițială, %	finală, %				
38	50	45	4,2	—5	slabă	40	33	45	38	4,2	—5	nu	77—78
39	40	37	4,2	—5	foarte slabă	44	50	40	37	4,2	—5	nu	77
49	20	16	4,2	—5	intensă	21	51	20	16	4,2	—5	nu	40
42	50	45	4,2	+5	nu	43,5	52	50	45	4,2	+5	nu	78,5
43	40	37	4,2	+5	slabă	54	53	40	37	4,2	+5	nu	78
46	50	45	4,2	+20	foarte slabă	37,5	54	50	43	4,2	+20	nu	79
47	40	36	4,2	+20	accentuată	43	55	40	37	4,2	+20	slabă	68

MABT = 6-metoxi-2-aminobenztiazol.

CH_3COOH și efectuarea reacției numai în H_2SO_4, utilizarea unei concentrații de acid sulfuric care să asigure un procent cît mai mare de ioni NO^+, o stabilitate cît mai mare a sării de diazoniu, o viscozitate cît mai mică (viteză de reacție cît mai mare) și o utilizare maximă a acidului azotos.

În continuare se va arăta modul cum s-au realizat aceste condiții.

Plecînd de la ipoteza că acidul acetic ar fi numai un mediu de reacție, eventual și un bun dizolvant pentru acidul azotos, și luînd în considerație fenomenele pe care le prezintă oxizii de azot într-un sistem gaz-lichid, s-a tras o concluzie care a permis abordarea unei rețete de diazotare cu efecte economice deosebite.

Într-adevăr, în procesul de diazotare există un echilibru permanent între reacția de diazotare și cea de descompunere a acidului azotos după ecuațiile:

$$2HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \quad (1)$$

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2 \quad (2)$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \quad (3)$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \quad (4)$$

Trioxidul de azot format prin descompunerea (termică) rapidă a acidului azotos [ecuația (1)] începe să se descompună, la rîndul său, chiar la —10°C, în oxid de azot și hipoazotită [ecuația (2)]. Oxidul de azot se oxidează ușor cu oxigenul din aer, dînd hipoazotită [ecuația (3)], care generează în continuare acid azotic [ecuația (4)].

Reversibilitatea ecuației (2) (echilibrul dependent de temperatură) permite utilizarea (la temperatură joasă) în procesul de diazotare chiar a unui amestec de NO și NO_2, care prin recombinare generează N_2O_3 reactiv.

Viteza de descompunere a acidului azotos este redată de reacția:

$$\frac{d\,(HNO_2)}{dt} = K\frac{(HNO_2)^4}{p^2NO} \quad (5)$$

Din această reacție reiese că viteza de descompunere a acidului azotos (la temperatură joasă) se poate micșora fie prin suprasaturarea masei de reacție cu NO, fie prin creșterea substanțială a presiunii parțiale a vaporilor de NO în spațiul vapori, fie prin ambele mijloace.

Practic se remarcă faptul că factorii care accelerează eliminarea NO din masă sau din spațiul vapori favorizează creșterea vitezei reacției de descompunere a HNO_2, și invers toți factorii care favorizează reținerea NO în masă (în cazul nostru acidul acetic) sau în spațiul vapori micșorează viteza de descompunere a HNO_2. Deci se va evita să se lucreze în vas deschis, pentru a se menține o pătură permanentă de vapori de NO și se vor evita de asemenea condițiile: aerisirea permanentă a spațiului de vapori prin introducere de aer oxidant sau gaze inerte, suprafață mare la limita de separație gaz-lichid, agitare puternică, acțiunea luminii, temperatură ridicată [coeficientul K din ecuația (5) se dublează pentru o creștere de circa 20°C] [11, 12, 13, 14, 15].

Aceste considerente au determinat modificarea rețetei din literatura de specialitate în sensul efectuării diazotării în vas închis, în acid sulfuric 40% și în absența acidului acetic. Aceasta a atras după sine avantajul de ordin economic al utilizării unui singur acid (H_2SO_4), al excluderii acidului acetic și al utilizării unei cantități mai mici de acid ca în rețetele cunoscute.

Într-adevăr, în rețetele din literatura de specialitate pentru o parte amină (6-metoxi-2-aminobenztiazol) se folosesc 10—16 părți H_2SO_4 sau amestec de acizi, în timp ce în rețeta nouă, prezentată mai jos, se utilizează pentru o parte amină doar 5 părți H_2SO_4, fără acid acetic [16, 17].

De asemenea se remarcă faptul că, în timp ce în vas deschis, la o concentrație a H_2SO_4 de 40% și la +5°C temperatură de reacție, randamentul pe ambele faze (diazotare-cuplare) este de numai 54%, lucrînd în vas închis, absolut în aceleași condiții, randamentul este de 78—80%, identic cu cel obținut în prezența acidului acetic.

Variațiile de parametri (concentrația H_2SO_4, raport molar H_2SO_4/MABT, concentrație MABT în masă etc.) efectuate pe șarje în vas închis au arătat, între altele (tabela 6), felul în care variază randamentul

Tabela 6

VARIAȚIA RANDAMENTULUI LA ȘARJELE EFECTUATE ÎN H_2SO_4 ÎN VAS ÎNCHIS

Nr. șarjei	Concentrație inițială H_2SO_4, %	Raport molar H_2SO_4/MABT, mol/mol	Concentrație MABT în masă, %	Raport în greutate H_2SO_4/MABT, g/g	Randament, %
1	42—43	16:1	4,4	8,7:1	78—80
2	42—43	12,5:1	5,2	6,8:1	78—80
3	42—43	11:1	6,2	6,0:1	78—80
4	42—43	9,4:1	7,3	5,1:1	78—80
5	42—43	7,8:1	8,5	4,2:1	70—71

în special în funcție de concentrația aminei în masă. Pe măsură ce concentrația aminei în masă crește, scade solubilitatea ei și, după cum se observă, peste limita de 7—7,5% (șarja 4) procentul de MABT insolubilizat fiind prea mare (viscozitatea de asemenea prea mare) randamentul scade de la 78—80 la 70—71%.

În continuare se redă rețeta finală de diazotare și cuplare cu *N*,*N*-dimetilanilină, care permite obținerea unui randament în pigment azoic 100% de circa 78—80%.

În vasul de oțel căptușit cu plumb de 1,8 l, prevăzut cu agitator, termometru și pîlnie de picurare, se introduc, sub agitare, 595 g apă și 456 g (245 ml = 4,2 moli) acid sulfuric concentrat de 92% (de contact), obținîndu-se 1 050 g soluție apoasă de acid sulfuric de 43% concentrație. Se răcește amestecul la 20°C și se introduc sub agitare 88 g 6-metoxi-2-aminobenztiazol (MABT) de 92% concentrație, ceea ce revine la 81 g amină 100% (0,45 moli și circa 9,4 : 1 moli H_2SO_4/mol de MABT).

Se menține sub agitare la 20°C timp de o oră, pînă se ajunge la o soluție omogenă.

Se răcește masa (răcire exterioară) pînă la +5°C și se introduc, timp de 30 min., din pîlnia de picurare, 104 g soluție de $NaNO_2$ de circa 30% (circa 33 g nitrit de sodiu de 95% puritate). Se mai lasă sub agitare la aceeași temperatură de +5°C încă o oră, după care se filtrează pe cărbune (1% față de MABT).

Soluția de sare de diazoniu se introduce în fir subțire, sub agitare puternică, în soluția de cuplantă (55,5 g *N*,*N*-dimetilanilină în 223 g soluție H_2SO_4 30%). Se filtrează și se usucă. Se obține un randament de 79%.

Bibiliografie

1. Singer, L. și Vamplw, P. A. În: J. Chem. Soc., 1956, p. 3971; Bayliss, N. S., și Watts, N, S, În: Australian J. Chem., **9**, 1956, p. 318.
2. Ushenko, I. V. În: J. Obsc. Him., **31**, 1961, p. 2 861.
3. *** Brevet german 1056757, 1955, brevet francez 1145235, 1957.
4. *** Brevet britanic 551434, 1952.
5. *** Brevet S.U.A. 3090789; 3057848, 1963.
6. *** Brevet britanic 840903, 1960.
7. *** Brevet britanic, 851909, 1960; Brevet S.U.A. 3007915, 1961.
8. Dapkina, D. A., Brugz, V. G. și Sidenko, Z. S. În: J. Obsc. Him., **32**, 1962, p. 1535.
9. *** Brevet german 1050940, 1955.
10. *** Brevet S.U.A. 2857372, 1958; 2868774, 1959.
11. Abel, E. Z. Phys., Chem., **134**, 1928, p. 290.
12. Mukerji, K. B. În: Z. Elektrochem, 1925, p. 255, 257.
13. Abel, E. În: Z. Anorg. Chem., **139**, 1924, p. 21.
14. Briner, E. și Durand, E. L. Compt. Rend, **155**, 1912, p. 1 495, 1 497.
15. Spiliadis, A., Bretcanu, D. și Bădic, E. În: Rev. Chim., **8**, nr. 4, 1957, p. 291.
16. *** Brevet S.U.A. 2868775, 1959.
17. *** Brevet S.U.A. 2857371, 1958.

C. Mătasă şi E. Niculescu

IERBICIDE OBŢINUTE DIN UREE *

Descoperite de mai puţin de 15 ani, ierbicidele avînd o structură analogă ureei, ca ureidele, derivaţii acidului cianuric, carbamaţii etc., cunosc o dezvoltare deosebită.

Sinteza acestor ierbicide a pornit la început de la intermediari obţinuţi din materii prime costisitoare şi toxice.

Astfel, pentru carbamaţi şi ureide, o materie primă principală este fosgenul, iar pentru derivaţii acidului cianuric, clorcianul (sintetizat la rîndul lui din acid cianhidric sau cianuri).

Încercările de a se obţine aceste clase de substanţe de la materia primă cea mai firească, ureea, au fost mult timp sporadice şi nu au dus la metode aplicabile industrial.

Astfel, de exemplu, deşi obţinerea din uree a doi intermediari importanţi pentru sinteza ierbicidelor triazinice — acidul cianuric şi clorura de cianuril — era cunoscută încă de mult timp, totuşi o serie de dificultăţi au împiedicat elaborarea unei tehnologii simple, economice.

Pentru a se obţine industrial din uree acidul cianuric, a fost necesar să se parcurgă drumul de la tratarea ureei cu acidul sulfuric la temperaturi înalte la simpla încălzire pe bandă, iar pentru cianura de cianuril a trebuit să se poată trece de la pentaclorura de fosfor folosită iniţial, la clor.

Astăzi, însă, folosirea ureei ca materie primă pentru ierbicide este nu numai pe deplin posibilă, ci şi justificată, datorită unei serii de avantaje incontestabile, dintre care menţionăm:

— accesibilitatea şi preţul de cost scăzut al principalei materii prime, ureea, folosibilă la o puritate similară acelei cerute în agricultură;

— tehnologia mai simplă şi randamentele pe fază ridicate;

— lipsa relativă de toxicitate a materiilor prime şi a produşilor intermediari.

Ierbicide obţinute din acid cianuric

Sinteza clorurii de cianuril din uree, trecînd prin acidul cianuric, se află într-o continuă dezvoltare, răspîndindu-se într-o serie de ţări, ca Japonia, Anglia, Franţa, S.U.A., prin firmele Toyama, Whiffen and Sons, O.N.I.A. etc., în dauna procedeului bazat pe utilizarea acidului cianhidric [1, 2].

Fabricarea clorurii de cianuril din uree este bazată pe faptul că prin încălzirea acesteia din urmă la temperaturi din ce în ce mai ridicate au loc condensări cu eliminare de amoniac şi apă, urmate de formarea ciclurilor sim-triazinice, mai stabile la temperatură înaltă.

O ridicare în continuare a temperaturii duce la condensarea între ei a compuşilor avînd cicluri sim-triazinice, precum şi la depolimerizări, cu formarea unor produse simple, ca cianamidă, acid izocianic etc., aşa cum rezultă din figura 1.

Dirijînd condiţiile de descompunere termică a ureei, se pot obţine, cu randamente mari, compuşii cei mai interesanţi [3, 4]. Cercetări ample în acest domeniu au fost efectuate la Institutul politehnic —

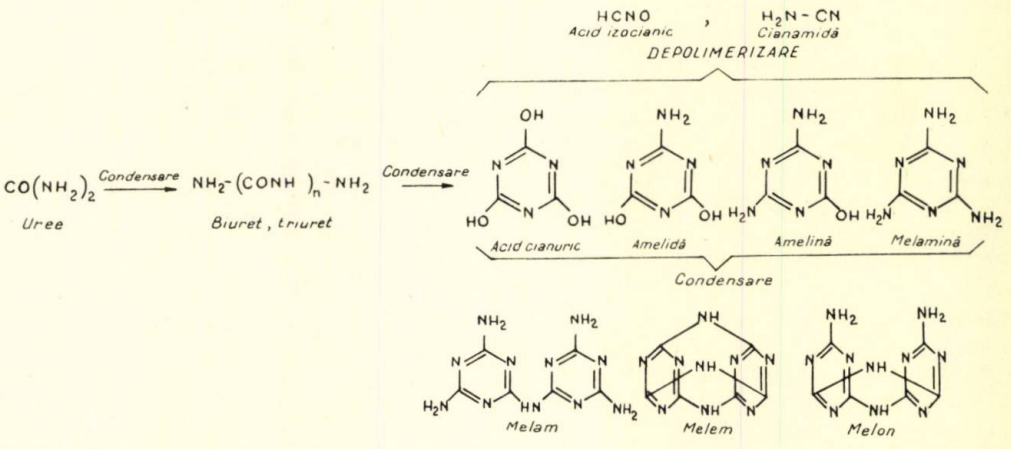


Fig. 1. Produsele obţinute prin piroliza ureei.

* Brevet R.P.R. nr. 43 091—1963.

Timișoara de către un colectiv condus de prof. Ostrogovich.

Pentru a se conduce procesul selectiv către obținerea acidului cianuric, temperaturile utilizabile sînt situate între 200 și 400°C, presiunea fiind cea atmosferică. Se urmărește în special ca amoniacul care se degajă să aibă o presiune parțială cît mai mică, în caz contrar formîndu-se baze cianurice, ca amelida, amelina sau chiar melamina, care impurifică produsul. Deoarece aceste baze se formează în mici cantități aproape în orice condiții, este adeseori necesară o separare suplimentară bazată pe solubilitatea mai ridicată a acidului cianuric.

Modalitatea de a converti ureea cu randamente ridicate în acid cianuric a fost mult cercetată în ultimul timp, un număr de brevete fiind acordat în acest domeniu [5].

Fiind inspirate în cea mai mare parte din tehnologia fabricării ureei (descompunerea carbamatului de amoniu în ulei — procedeul Pechiney) sau a melaminei, metodele de obținere a acidului cianuric se bazează, în special, pe încălzirea ureei în medii inerte, care să permită omogenizarea amestecului, precum și un bun control al temperaturii. În acest scop s-au utilizat ca medii de reacție metalele topite, ca Pb, Sn, sau utilaje ale acestora, sărurile anorganice, ca, de exemplu, clorurile de zinc sau de amoniu, acizii sulfuric și clorhidric, uleiurile minerale sau compușii organici bine definiți, ca, de exemplu, fenolii, nitro- sau clorderivații aromatici, amidele, mono- sau polialcoolii sau eterii acestora.

De un interes ridicat se bucură și conducerea reacției în mediu de gaze fierbinți sau încălzirea controlată în strat subțire.

Acidul cianuric obținut prin aplicarea acestor procedee este relativ pur, prezentîndu-se sub forma unor cristale albe, ușor solubile în apă caldă, al căror punct de topire este de circa 360°C.

Pentru a se obține clorura de cianuril, este necesar să se trateze acidul cianuric cu clor în soluții alcaline, în condiții controlate de potențial de hidrogen și de oxidoreducere.

În practică, procesul se conduce prin introducerea treptată a tricianuratului de sodiu (acidul cianuric dă ușor sarea trisodică) în suspensii sau soluții saturate cu clor ale bicarbonaților, carbonaților sau hidroxizilor metalelor alcaline, la aproximativ 0°C și la un *p*H variind între 4 și 5 [6].

Procesul este dezavantajat de riscurile legate de existența reacțiilor secundare, care pot lua un curs exploziv (se formează NCl_3), precum și de timpii lungi de contact și de necesitatea de a recupera și recicla apele-mame.

Randamentul final în clorura de cianuril este aproape cantitativ, iar puritatea acesteia este înaltă, făcîndu-se utilizabilă nu numai în sinteza ierbicidelor, ci și în aceea a rășinilor sintetice modificate, materiilor plastice, tananților, plastifianților, acceleratorilor etc., sau pentru înălbirea textilelor, colorarea fibrelor sintetice (procesul Procyon cu coloranți reactivi) etc.

Clorura de cianuril se prezintă sub forma unei pulberi fin cristaline, albe, al cărei punct de topire este 145°C și care sublimă ușor. Produsul este greu solubil în apă rece. Deși mai puțin toxică decît acidul cianhidric sau clorcianul, totuși clorura de cianuril este deosebit de iritantă pentru ochi, piele și mucoase.

Sinteza ierbicidelor triazinice se efectuează înlocuind în mediu alcalin, la temperatură scăzută, unul sau mai mulți atomi de clor ai cianurii de cianuril astfel obținute prin substanțe avînd în constituția lor atomi de hidrogen activ sau atomi de metale alcaline. Substanțele preferate de acest gen sînt alchilaminele, mercaptanii și tiofenolii, alcoolii sau alcoxizii metalelor alcaline etc.

Indiferent însă pe ce cale s-ar obține ierbicidele sim-triazinice, acestea sînt în cea mai mare parte cuprinse ca structură și utilizare în brevetele larg răspîndite ale firmei Geigy [7].

Ierbicide obținute fără a se mai trece prin acid cianuric

Încercările efectuate în scopul obținerii ierbicidelor direct din uree, fără a mai trece prin acid cianuric, au fost sporadice, deși prezentau un interes potențial ridicat; într-adevăr acestea au vizat fie numai obținerea unor intermediari, ca, de exemplu, *N*-monoclor-ureea, fie obținerea unor produse ca ureea acilată cu agenți de acilare halogenați.

Fără îndoială că cercetările relativ restrînse efectuate în acest domeniu s-au datorat faptului că cel mai simplu mijloc de atac al ureei, halogenarea, a fost condus în mediu apos, condiții în care se formează o serie de compuși, ca, de exemplu, cloramina, hidrazina sau clorura de amoniu; procesul este întovărășit de degajări de azot și bioxid de carbon [9]. Încercări efectuate recent cu monoxid de clor în metanol au dus însă la *N*-mono- și dicloruree [10]; tratarea ureei cu cloruri anorganice [11], clor anhidru [12] sau acid clorhidric concentrat [13] nu au dus la formarea de derivați cloruranți, ci la formarea de acid cianuric, cu randamente variind între 50 și 90%.

Cercetările autorilor [14] au arătat însă că dacă, concomitent cu piroliza ureei, se realizează și o hidroclorurare cu acid clorhidric anhidru în prezența unor catalizatori convenabili, se obțin compuși C-cloruranți proveniți, probabil, prin înlocuirea grupelor OH din stările pseudo ale ureei sau derivaților acesteia de condensare.

Procesul ar putea fi asemănat cu binecunoscuta obținere a clorurilor de alchil din alcooli și acid clorhidric gazos.

Mediile de reacție utilizabile în acest scop trebuie să reziste atît la acțiunea temperaturii, cît și la cea a acidului clorhidric gazos, și sînt de preferință hidrocarburi sau derivați oxigenați sau halogenați ai acestora.

Catalizatorii trebuie să joace un rol dublu, favorizînd atît deshidratarea, cît și ciclizarea. O substanță care a dat rezultate bune în acest sens este clorura de zinc, cunoscută atît ca deshidratant în reacțiile de preparare a clorurilor de alchil, cît și drept catalizator de ciclizare la obținerea acidului cianuric [15].

În urma hidroclorurării ureei la temperaturi între 130 și 300°C, în condiții ușor controlabile și reproductibile se obține un amestec conținînd îndeosebi derivați cloruranți ai pseudo-, bi și triuretului (ca

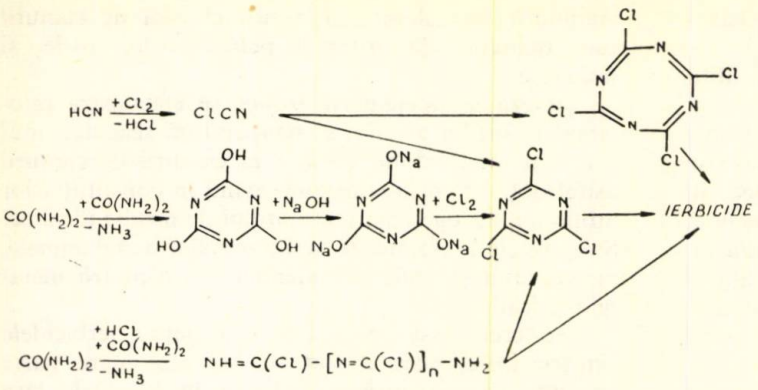


Fig. 2. Căile de obţinere a intermediarilor cloruraţi pentru ierbicide.

2,4-diclor-pseudo-carbamoilureea, 2, 4, 6-tricloro-pseudo-carbamoilureea), prin a căror încălzire suplimentară se poate obţine clorura de cianuril, aşa cum se poate urmări în ultimul rînd de reacţii din figura 2.

S-a constatat, însă, că formarea acesteia din urmă nu este neapărat necesară, amestecul de produse clorurate intermediare putînd fi folosit ca atare în continuare, după separarea de mediul inert de reacţie, în scopul obţinerii diverselor ierbicide.

Conţinutul în clor al amestecului de derivaţi cloruraţi poate fi uşor reglat, menţinînd un timp de reacţie şi o adîncime a clorurării corespunzătoare.

Astfel, se ajunge la un conţinut de clor legat organic de peste 55% (în afara clorului legat organic, se mai găseşte şi cel legat anorganic, aflat sub forma de clorură de amoniu). Amestecul rezultat se prezintă sub forma unui praf amorf alb, avînd un punct de topire variabil în funcţie de conţinutul în clor, şi anume oscilînd între 140 şi 200°C. Produsul este insolubil în apă şi sublimă la încălzire.

Prin tratarea acestui amestec cu substanţe conţinînd atomi de hidrogen activ, se pot obţine diverse ierbicide, în mod analog cu compuşi derivaţi din clorura de cianuril.

Încercările preliminare efectuate de către ICCPT-Fundulea cu ierbicide obţinute prin tratarea intermediarului clorurat cu etilamină asupra unor plante, ca ovăzul şi rapiţa sălbatică *(Avena fatua, Sinapis arvensis)*, au arătat efecte analoge cu ierbicidele derivate din sim-triazină.

Este interesant de arătat că astfel de derivaţi halogenaţi ai ureei prezintă şi perspectiva de a fi utilizaţi ca pesticide.

Comparaţie între căile de obţinere a intermediarilor cloruraţi

Pornind de la ipoteza că toate cele trei căi prezentate în figura 2 duc la produse intermediare clorurate care dau derivaţi cu activitate fitotoxică apropiată, se poate considera că rentabilitatea comparativă a fabricării acestora este determinată exclusiv de costul operaţiilor şi al materiilor prime.

Calea clasică, şi anume cea care trece prin clorcian, presupune reacţia în fază lichidă sau de vapori a clorului şi acidului cianhidric. (Acest procedeu este astăzi larg răspîndit şi constituie principala metodă de fabricare a clorurii de cianuril).

Amestecul de reacţie rezultat (clorcian, acid cianhidric şi alte gaze) este supus separării prin distilare fracţionată sau absorbţie selectivă pentru a recupera clorcianul, care este trimerizat în fază lichidă sau gazoasă, pe catalizatori [16].

Procedeul numără puţine faze, dar presupune o tehnologie pretenţioasă, precum şi lucrul cu substanţe deosebit de toxice.

Obţinerea intermediară a acidului cianuric este o cale caracterizată prin randamente mari, dar şi prin faze numeroase. Intermediarii sînt relativ puţin toxici. Obţinerea acidului cianuric este relativ simplă, tehnologic fiind apropiată de procese aplicate pe scară mare.

Hidroclorurarea însoţită de piroliza ureei constituie o cale simplă de obţinere a produşilor cloruraţi, fiind similară celei de sinteză a acidului cianuric din uree; acidul clorhidric folosit poate fi cel rezultat ca subprodus din industriile de clorurare organice. Nu este necesară o separare severă a produsului de clorură de amoniu sau cea de zinc, una fiind îngrăşămînt, iar cealaltă o sursă de microelemente.

Randamentele sînt mai ridicate; în mod obişnuit nu se obţine un produs unitar, ci un amestec cu caracteristici constante. Acest fapt nu are o mare însemnătate în cazul în care produsul se foloseşte la obţinerea ierbicidelor.

Pentru a efectua o comparare a preţului de cost al materiilor prime, s-a pornit de la premisa că randamentele sînt în toate cazurile cantitative. S-au obţinut astfel tabelele 1, 2 şi 3, în care preţurile de cost utilizate pentru materiile prime au fost cele de vînzare în vigoare în septembrie 1965 în S.U.A. [17] (s-au luat preţurile cele mai scăzute pentru produsele de puritate tehnică).

Rezultatele au fost transpuse grafic în figura 3, în care costul fiecărei materii prime este figurat sub forma de tronson de coloană, aflat la partea superioară a unei linii de zero; cel al produselor rezultate ca subprodus este reprezentat la partea inferioară.

Tabela 1

OBŢINEREA CLORURII DE CIANURIL DIN ACID CIANHIDRIC

Reacţie principală	$3\ HCN + 3Cl_2 \rightarrow (CNCl)_3 + 3HCl$			
Moli grame	3 × 27	3 × 71	187	3 × 37,5
Consum sau producţie specifică, t	0,23	1,14	1	—0,61
Preţ de vînzare unitar, dolari/t	260	72	—	3,2
Preţ de cost materii prime sau subproduse, dolari	60	82	—	21,3
Preţ total, dolari	60 +	82	— 21,3 =	120,7

Tabela 2

OBȚINEREA CLORURII DE CIANURIL DIN ACID CIANURIC

Reacția principală	$3CO(NH_2)_2 \xrightarrow{-3NH_3} (CNOH)_3 \xrightarrow{+3NaOH} (CNONa)_3 \xrightarrow{+3Cl_2} (CNCl)_3 - 3NaCl$				
Moli grame	3 × 60	3 × 17	3 × 40	3 × 71	187
Consum sau producție specifică, t	0,97	—0,27	0,64	1,14	1
Preț de vînzare unitar, dolari/t	90	84	160	72	—
Preț de cost materii prime sau subproduse, dolari	87	22,6	103	82	—
Preț total, dolari	87 +	103 +	82 —	22,6 =	249,6

Alăturat se află a doua coloană, care reprezintă diferența acestor costuri, adică de fapt prețul de cost unitar al produsului clorurat.

Tabela 3

OBȚINEREA CLORURII DE CIANURIL DIRECT DIN UREE

Reacția principală	$3\ CO(NH_2)_2 + 6\ HCl \rightarrow (CNCl)_3 + 3\ NH_4Cl$			
Moli grame	3 × 60	6 × 37,5	187	3 × 52,5
Consum sau producție specifică, t	0,97	1,21	1	—0,84
Preț de vînzare unitar dolari/t	90	33,2	—	132,5
Preț de cost materii prime sau subproduse, dolari	87,5	44	—	—112
Preț total, dolari	87,5	+ 44	112	+ 20,5

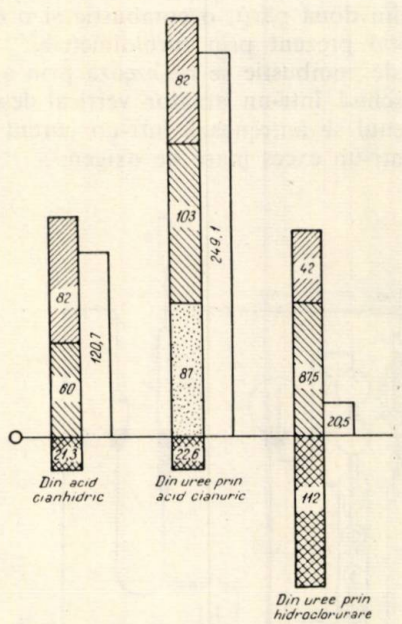


Fig. 3. Comparație între costurile materiilor prime necesare obținerii clorurii de cianuril.

Așa cum se poate observa atît tehnologia simplă, cît și prețul de cost scăzut al materiilor prime fac ca intermediul clorurat obținut prin hidroclorurarea și piroliza concomitentă a ureei să fie cel mai convenabil.

Concluzii

Utilizarea ureei drept materie primă pentru ierbicide se dezvoltă tot mai mult, procedeul trecînd prin acid cianuric fiind în continuă dezvoltare. Existența unei proprietăți industriale străine în domeniul ierbicidelor sim-triazinice face însă deosebit de necesară — în noile condiții de chimizare a agriculturii — producerea unor ierbicide cu structură nouă, dar avînd o acțiune similară. Hidroclorurarea și piroliza ureei duce la intermediari care permit obținerea unei game largi de astfel de produse; atît prețul de cost al materiilor prime cît și sinteza sînt avantajoase, justificînd transpunerea în industrie a procedeului.

Bibiliografie

1. *** În: Chem. Ind., 1962, 604.
2. *** În: Ind. Chem. noiemb. 1962, p. 564, 604.
3. Kazarnovski, S. N. și Malkina, N. I. În: J. Prik. Himii **34**, 1961 p. 1 585.
4. Tonca, E. și Mătasă, C. Tehnologia modernă a azotului legat, București, Ed. tehnică, 1965.
5. Olin Mathieson Co, brevet francez 1258547, 1961; BASF, brevet francez 1284802, 1962; 1365760, 1963; brevet R.F.G. 865306; Office National de l'Azote, brevet francez 1336672, 1962; Chistman, L. J. brevet S.U.A. 2822363, 1958; 2975177, 1961; Montecatini, brevet francez 1126223, 1956; American Cyanamid Co, brevet S.U.A. 2527316, 1950.
6. American Cyanamid Co, brevet francez 1158735, 1960; Office National de l'Azote, brevet francez 1285286, 1961; 1363193, 1963; F.M.C. — Corporation, brevet francez 1329913, 1962; Monsanto Chem, brevet francez 1248577, 1961; 1368138, 1964; 1378899, 1964; brevet S.U.A. 2964525, 1960; Montecatini, brevet francez 1190957, 1956.
7. Geigy, J. R. și Basel, A. G. Dosare OSI 43029, 1959; 43007 1959; 43994, brevet R.P.R. 42157, 1960; 44211 brevet R.P.R. 42158, 1961; 44873, 1961; 44882, 1961; 45621, brevet R.P.R. 42106, 1962; 45670 brevet R.P.R. 42194, 1961, 46836 brevet R.P.R. 42578, 1963; 48765, 1964.
8. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Brevet francez 1098918 1955. În: C.A., 1957, p. 9 078; 1959 p. 16 462 a.
9. Seștakov, N. I., J. Russ Phys Chem. Ges., **33**, 1913, p. 858 Chatta, way, F. D. și Wunsch, D. F. S. În: Chem News, **98**, 1908, p. 166, Chattaway, F. D. J.A.C.S., **95**, 1909, p. 464. Fuchs. În: J. Chem. Ztg. Chem. App. **83**, nr. 7, 1959, p. 223, **86**, nr. 3 1962 p. 76.
10. Stamicarbon, N. V., Neth Applic, **64**, febr. 1965, p. 9 386.
11. Hands, C. H. și White, F. R., Shirley Organic Intermediates. În: J. Soc. Chim. Ind., **67**, 1948, p. 66.
12. Richter, V. Traite de Chimie Organique, p. 580.
13. Schildknecht, F. J. Promotionsarbeit — Zurich 1963, nr. 3 403, p. 82; În: C. A. **63**, nr. 5, 1965, p. 5 647.
14. Mătasă, C. și Niculescu, E. brevet R.P.R. nr. 43091, 1963.
15. Monsanto Chem. Co. brevet britanic 975714, 1964.
16. Oleinek, H. Rev. Chim. **16**, nr. 1, ian. 1965, p. 19; American Cyanamid Co. Brevet francez 1132525, 1957; Compagnie St. Gobain Brevet francez 1251384, 1959, Lonza, A. G. brevet francez 1149870, 1958; Nitto Chem. brevet francez 1205965, 1960. Monsanto Chem. Co. brevet francez 1288639, 1960.
    Soc. d'Electrochimie d'Ugine, Brevet francez 1231185, 1960.
17. *** Oil, Paint and Drug Reporter, 20 sept. 1965.

T. Bota, D. Sireteanu şi J. Herşcovici

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE SULF ÎN PRODUSE ORGANICE LICHIDE

În literatura de specialitate se descriu numeroase metode de dozare a sulfului în compuşi organici [1] micro sau macro, care se referă în special la stabilirea conţinutului de sulf structural.

În cazul dozărilor la nivel de impuritate (p.p.m.) metodele sînt mai puţin numeroase şi dificil de realizat, deoarece cantitatea de substanţă organică care trebuie combustionată este mare, chiar dacă se aplică o metodă sensibilă de analiză a sulfului captat din gazele de ardere [2].

În cadrul unor procedee de hidrogenare catalitică, condiţionate de un nivel redus de sulf în materia primă, au fost elaborate două variante pentru dozarea sulfului în lichide organice cu punct de fierbere mediu.

În prima variantă, combustia se realizează cu viteze mici de alimentare (5 g/h) într-un sistem de tub de combustie vertical de cuarţ, cu umplutură de cuarţ la 800°C. Alimentarea se face în partea superioară a tubului, combustia realizîndu-se cu aer îmbogăţit cu oxigen (~ 55%). Reţinerea sulfului se face cu două vase spălătoare Grote, în 25 ml apă oxigenată 3%.

Dozarea se efectuează indirect prin spectrofotometrarea în UV a unei soluţii de 4-clor-4′-aminodifenil, după precipitarea ionului SO_4^{2-} [3].

Metoda este laborioasă, necesitînd o concentrare (în film cu aer cald) pînă la un volum de 10 ml a soluţiei de captare, pentru a realiza concentraţii dozabile, prezintă dificultăţi din cauza instabilităţii soluţiilor de amină şi la separarea precipitatului prin centrifugare.

În cele ce urmează se descriu a doua variantă de combustie şi metoda de dozare, exemplificate pe nitrobenzen.

Principiul metodei

Metoda de dozare a sulfului în nitrobenzen se compune din două părţi, o combustie şi o dozare a sulfului total prezent prin turbidimetrie.

Partea de combustie se realizează prin ardere cu flacără deschisă într-un arzător vertical descendent. Nitrobenzenul se antrenează într-un curent de CO_2, fiind ars într-un exces mare de oxigen.

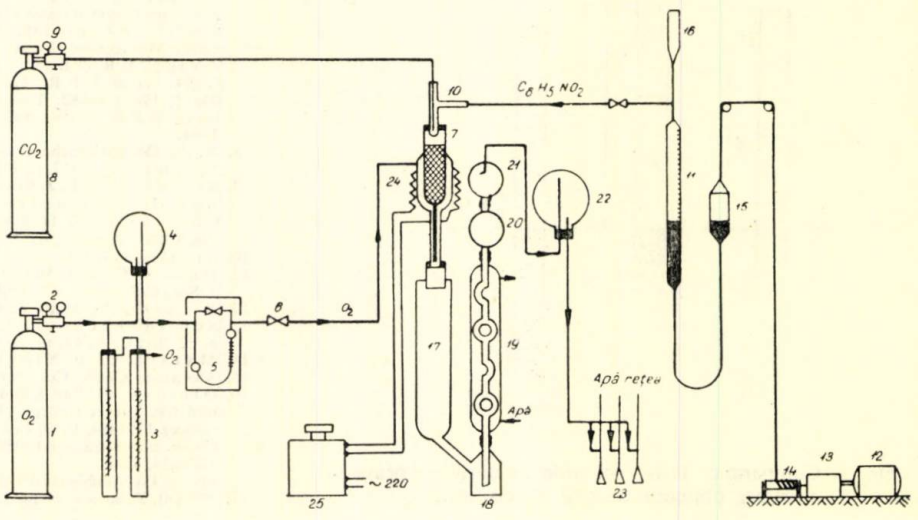


Fig. 1

1 — butelie O_2; *2* — reductor O_2; *3* — monostat O_2; *4* — tampon; *5* — reometru; *6* — robinet reglare; *7* — evaporator; *8* — butelie CO_2; *9* — reductor CO_2; *10* — teu capilar; *11* — biuretă; *12* — motor; *13* — reductor; *14* — tambur; *15* — pară Hg; *16* — pîlnie alimentare; *17* — coş prindere; *18* — colector; *19* — refrigerent; *20* — bulă Reitmeyer; *21* — bulă Reitmeyer; *22* — tampon 3 l; *23* — trompe apă; *24* — rezistenţă încălzire; *25* — autotransformator.

Gazele de ardere rezultate se trec printr-un sistem de captare în care se reţine sulful într-o soluţie de NaCl. În această soluţie se dozează prin turbidimetrie ionul SO_4^{2-}.

Aparatura

Instalaţia de combustie este arătată în figura 1.

Oxigenul furnizat de butelia de presiune se reduce la o presiune uşor supraatmosferică. Linia de oxigen este prevăzută în derivaţie cu un manostat cu o închidere hidraulică de apă (~ 2 m), compus din două tuburi de sticlă cu ∅ = 50 × 1 200 mm, cu tub interior de ∅ = 12 mm. În timpul lucrului, prin manostat trebuie să se elimine un mic exces de oxigen, pentru a se asigura o presiune constantă pe duză. Linia de oxigen cuprinde în continuare un vas-tampon (balon de 3 l) şi un reometru etalonat în limitele 100—400 l/h. Reglarea fină a debitului se face cu ajutorul unui robinet de sticlă. Oxigenul intră în mantaua exterioară a evaporatorului şi întîlneşte curentul de CO_2 şi nitrobenzen vaporizat la capătul duzei de ieşire.

Bioxidul de carbon folosit pentru vaporizarea prin antrenare a nitrobenzenului este furnizat, de asemenea, de o butelie de presiune. Reglarea debitului se face direct prin reductor, la care se fixează presiunea de ieşire. Traseul lui parcurge un tub de cauciuc de presiune, şi evacuarea se face într-un teu capilar de sticlă, printr-un ac de seringă, a cărui duză se strangulează, astfel încît în limita de presiune 0,8—3,0 atm debitul de CO_2 să corespundă la aproximativ 60—120 l/h.

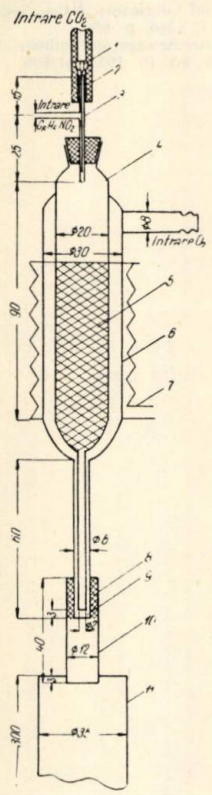


Fig. 2.

1 — ac seringă; *2* — furtun presiune; *3* — teu capilar; *4* — manta evaporator; *5* — umplutură sticlă; *6* — manta evaporator; *7* — rezistenţă încălzire; *8* — garnitură azbest; *9* — duza flăcării; *10* — tub cuarţ; *11* — coş prindere.

Teul capilar se montează în capul evaporatorului corespunzînd corpului interior în care deversează şi nitrobenzenul.

Alimentarea cu nitrobenzen supus analizei se face dintr-o biuretă analitică de 100 ml prin dislocuire cu mercur.

Viteza de alimentare este de 43,5 ml/h. Umplerea biuretei cu nitrobenzen se face o dată la începutul lucrului printr-o pîlnie. Datorită vitezei mari de ieşire a CO_2, nitrobenzenul este pulverizat uniform peste umplutura evaporatorului.

Evaporatorul (fig. 2) are o manta exterioară de încălzire a oxigenului şi un cartuş interior umplut cu bile de sticlă cu ∅ = 2 mm. Încălzirea se face în exterior cu o rezistenţă înfăşurată de 150 W (sîrmă Cr Ni 0,3 mm), legată la un autotransformator cu voltajul astfel reglat (80—90 V) încît gazele de ieşire (fără nitrobenzen) să aibă 250—300°C. Capătul duzei la care flacăra se fixează se protejează cu un tub de cuarţ (∅ = 12 × 40 mm), fixat cu şnur de azbest. Debitele de alimentare oxigen 225 l/h şi 60 l/h CO_2 asigură un exces de 300% oxigen faţă de necesarul teoretic pentru ardere. Flacăra are, la ardere normală, culoarea albastră, la bază şi vîrf avînd o lungime de 4—8 cm.

Flacăra se introduce într-un coş de prindere din sticlă termorezistentă, care se racordează la un vas de 50 ml printr-un şlif. Din acest vas pleacă un refrigerent (∅ = 10) confecţionat tot din sticlă termorezistentă cu opt bule supte ∅ = 28 mm şi rotite la 90°, pentru a asigura o cotactare cît mai bună gaz-lichid la un volum de lichid de spălare cît mai mic posibil. La capătul refrigerentului se montează printr-un şlif două bule Reitmeyer pentru separarea picăturilor. Din ultima bulă, printr-un vas de siguranţă de 3 l, gazele sînt trase cu ajutorul a trei trompe metalice de vid cu un debit de aer de peste 600 l/h, pentru a forţa trecerea gazelor de ardere integral prin coş. Acest lucru se controlează periodic prin trasaj cu fum.

Turbidimetrarea se face prin precipitarea ionului SO_4^{2-} cu clorură de bariu la un *p*H cuprins între 2,5 şi 3,5 [5].

Citirile se fac în lumină albastră pe cuve de 1 cm. Precipitările se fac în condiţii-standard ce se respectă pentru toate analizele [6]. S-a folosit un fotocolorimetru F K M model 1951.

Modul de lucru

Sistemul de spălare se racordează la trompele de vid, iar în vasul de spălare se introduc 25 ml soluţie de NaCl 0,2%.

Pentru combustia probei se reglează debitele de O_2 şi CO_2, după care se începe încălzirea electrică a evaporatului. Se porneşte după 5—7 min alimentarea cu nitrobenzen din biureta umplută în prealabil. Jetul de CO_2 trebuie să tragă la o funcţionare corectă şi aer fals prin pîlnia de alimentare a biuretei. Se aprinde flacăra cu un bec de gaz şi după stabilizarea ei (3—5 min) printr-o rotire în plan orizontal, se introduce coşul de prindere a gazelor sub flacără, astfel încît bordura lui să se înalţe cu circa 2 cm peste baza de jos a tubului de cuarţ. După ce s-a ars o cantitate suficientă de nitrobenzen (20—80 ml 0,5—2 ore, funcţie de conţinutul în sulf) se îndepărtează coşul după care se opreşte alimentarea de nitrobenzen şi se întrerupe încălzirea rezistenţei. După circa 10 min, timp în care se răceşte şi evaporatorul, se opreşte alimentarea cu gaze.

Turbidimetrarea apelor de spălare se realizează după aducerea la balon cotat (50 sau 100 ml) în prezenţă de 1 ml peroxid de hidrogen 30%. Se pregătesc două pahare de 50 ml în care se introduc, într-unul 25 ml soluţie, conţinînd 0,001% S şi 0,5 ml HCl 2*N*, iar în celălalt un volum variabil de soluţie, astfel încît concentraţia de sulf în pahar să fie de 0,002—0,003% S. În completare pînă la 25,5 ml se adaugă 0,5 ml HCl dintr-o semimicrobiuretă. Se adaugă 0,08—0,1 g $BaCl_2$ (triturată fin în mojar de agat) şi se ţine sub agitare puternică şi constantă timp de 1 min. Probele se introduc în cuve şi se măsoară extincţia într-un timp total care nu trebuie să depăşească 15 min.

Trasarea curbei de etalonare se execută în domeniul 0,001—0,01% S cu ajutorul unei soluţii H_2SO_4

$N/50$. Cantitatea calculată se dozează cu o microbiuretă direct în paharele de precipitare și se completează la 25 ml cu apă distilată. Probele se acidulează cu 0,5 ml HCl $2N$, și rezultatele se transpun într-o diagramă. Pe axa ordonatelor se dispun în scară logaritmică extincțiile (0,01—1,00), iar pe axa absciselor raportul $R = \frac{0{,}01}{\%\ S}$, care are valori cuprinse între 1 și 10. În acest interval și în aceste coordonate punctele trebuie să se dispună pe o dreaptă.

Modul de calcul

Conținutul în sulf total se calculează după formula:

$$S\,(p.p.m.) = \frac{208\,000 \cdot \%\ S.B}{V}$$

în care:

% S se calculează din valoarea raportului de corelare $R = \frac{0{,}01}{\%\ S}$;

B — raportul volum balon cotat, volum luat pentru analiză;

V — volumul de nitrobenzen ars (ml).

Limita de sensibilitate a metodei este de 10 p.p.m.

Metoda descrisă a fost aplicată și la analiza altor lichide organice, ca: anilină, benzen și oxid de mesitil.

În cazul dozării sulfului în anilină, singura modificare a fost reducerea sarcinii rezistenței de încălzire. La lucrul cu benzen și oxid de mesitil a fost redus voltajul, iar soluția de NaCl s-a înlocuit cu un volum egal de soluție de H_2O_2 3%. În formula de calcul se înlocuiește coeficientul 208 000 pentru nitrobenzen prin expresia generală $250\,000/\gamma_{20}^{4}$, în care γ_{20}^{4} reprezintă greutatea specifică a lichidului ars.

Sensibilitatea metodei poate fi împinsă pînă la 5 p.p.m. sulf în proba organică, prin turbidimetrie pe fanta reglabilă, iar în acest caz volumul apelor de spălare trebuie să fie de maximum 50 ml și volumul de probă arsă de circa 100 g. Pentru acest domeniu se trasează o nouă curbă-etalon dispusă în coordonate ε — % S cu valori cuprinse pe $\varepsilon = 0{,}001—0{,}25$, iar % S = 0,0005—0,0010 la aceeași mărime de scară.

Prin reducerea volumului apelor de spălare (sau concentrare cu aer cald) și turbidimetrie cu volume mai mici, limita de sensibilitate poate fi întinsă și pînă la 1 p.p.m. S.

Eroarea controlată la turbidimetrie pe aceeași probă este de maximum 5%. Reproductibilitatea la două arderi consecutive este în limitele de 12%, iar în cazul lucrului sub 10 p.p.m. este de 30%. Durata maximă a unei analize este de 3 ore.

Bibliografie

1. Kolthoff, I. M. Treatise on Analitycal Chemistry Interscience Publishers, New York, 7, Par. II. 1961, p. 61.
2. Wilson, C. L. și Wilson, D. W. Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier Amsterdam, I B, 1960, p. 536.
3. Jones, A. S. și Letham, D. S. În: Analyst **81**, 1956, p. 15.
4. Martin, F. și Floret, A. În: Chim. Anal. **40**, 1958, p. 120.
5. *** ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants. Amer. Soc. for Testing and Materials. Philadelphia 1961, D 1266, p. 650.
6. *** Standards Methods for Examination of Water Sewage and industrial Wastes Amer. Publ. Health. Assoc., New York, ed. 10, 1955, p. 196.

PENTRU FABRICAREA PLASTIFIANȚILOR, ALCOOLI GRAȘI LINIARI SAU RAMIFICAȚI

Policlorura de vinil ocupă primul loc în producția mondială de materiale plastice, ea reprezentînd aproximativ o pătrime din aceasta. De la un nivel de aproximativ 1,5 mil. t în anul 1960, producția de policloruă de vinil pe plan mondial a crescut la circa 2,9 mil. t în anul 1964, urmînd ca, pe baza noilor instalații în curs de construcție, să crească pînă la sfîrșitul anului 1967 la peste 4,4 mil. t [1]. Această dinamică viguroasă se datorește în principal faptului că s-a putut trece la industrializarea unor procedee mai economice pornind de la etilenă sau de la amestecul de etilenă-acetilenă în loc de acetilenă, care au permis reducerea prețului de cost și de vînzare și, ca urmare, extinderea domeniilor de utilizare a acestui polimer.

Producția de plastifianți, a cărui principal consumator poate fi considerat policlorura de vinil, și care reprezintă circa 40% din producția acesteia, a cunoscut în perioada amintită o dinamică de creștere corespunzătoare, care a implicat rezolvarea unor probleme de o complexitate cel puțin egală cu cea a principalului lor consumator.

În țările industrializate, la nivelul anului 1964, aproximativ 75% din producția de plastifianți a fost acoperită de plastifianții ciclici. Dintre acestea numai 8% au reprezentat esterii acidului fosforic, cea mai mare parte (circa 85%) fiind acoperită de esterii ftalici. Dintre esterii ftalici, trei produse, și anume dioctilftalatul, diizooctilftalatul și diizodecilftalatul, au reprezentat împreună aproximativ 56% din producția de plastifianți ciclici și, respectiv, 42% din întreaga producție de plastifianți [2]. Spre deosebire de aceste trei produse, a căror dinamică de creștere a producției a fost în ultimii ani mai mare decît a întregii grupe de plastifianți, producția de dibutilftalat se menține practic constantă în ultimii cinci ani, nemaicreîndu-se capacități de producție noi, iar cea de dietilftalat marchează o ușoară scădere. În schimb, în aceeași perioadă, plastifianții multifuncționali, de dată mai recentă, par să cîștige din ce în ce mai mult teren aplicativ, datorită avantajelor pe care le prezintă.

Pentru a se putea înțelege situația actuală descrisă și pentru a se putea desprinde din multiplele date statistice cu privire la producția de plastifianți și din numărul mare de procedee și variante pentru obținerea lor o tendință de perspectivă cu privire la grupele cele mai interesante din punct de vedere economic, este necesară o trecere în revistă a procedeelor folosite pentru fabricarea alcoolilor utilizați în esterificarea cu anhidridă ftalică.

Întrucît dietil- și dibutilftalatul nu mai prezintă în prezent decît un interes restrîns, primul plastifiant folosit pe scară largă poate fi considerat dioctilftalatul obținut prin condensarea 2-etilhexanolului cu anhidridă ftalică. Inițial, pentru obținerea acestui alcool se pornea de la acetilenă, care era transformată în acetaldehidă. Aceasta, printr-o condensare aldolică urmată de o deshidratare și o hidrogenare, duce și la formarea *n*-butiraldehidei. Printr-o nouă condensare aldolică și o hidrogenare, *n*-butiraldehida duce la formarea 2-etilhexanolului. Procedeul implica multe

faze, însă principalul dezavantaj era faptul că materia primă de bază, acetilena, avea un preț de cost mare. Dezvoltarea industriei petrochimice în ultimii 15 ani și cerințele mereu crescînde de etilenă pentru polietilenă, etilenoxid și etilenglicol au determinat o creștere a capacității de piroliză pentru acoperirea necesarului de etilenă. Paralel cu aceasta, rezultau cantități din ce în ce mai mari de propilenă, care nu își găseau un debușeu. Acest fapt a determinat ca reacția de oxosinteză descoperită încă din 1938 să-și găsească un teren larg de aplicații industriale abia după anul 1950, valorificînd propilena la butiraldehidă pe o cale mult mai economică, atît ca investiții cît și ca preț de cost al materiei prime de bază, propilena, în comparație cu acetilena.

Concurența care s-a desfășurat de-a lungul anilor între vechiul procedeu de obținere a 2-etilhexanolului prin condensare aldolică pornind de la acetaldehidă și cel de oxosinteză a dus la îmbunătățirea ambelor procedee. Astfel, pentru primul procedeu, sînt de menționat succesiv înlocuirea acetilenei cu etilena pentru obținerea acetaldehidei, mai întîi prin trecerea prin alcool etilic, și apoi, din anul 1961, prin oxidare directă (procedeul Wacker Hoechst), prin care acetaldehida se obține la un preț de cost egal cu cel al materiei prime de la care s-a pornit, și anume cu cel al etilenei. Pe aceeași linie ar fi de subliniat trecerea de la olefine la parafine ca materie primă pentru obținerea acetaldehidei, industrializată și ea în ultimii ani. Astfel, în S.U.A., Union Carbide a construit o instalație de fabricare a acetaldehidei din butan [3] la o capacitate de producție de 90 000 t/an.

Nu trebuie minimalizate nici îmbunătățirile aduse procedeelor de oxosinteză în aceeași perioadă. Acestea s-au axat, în principal, pe deplasarea raportului dintre aldehida, respectiv alcoolul normal, și izoderivatul corespunzător în favoarea primului, fără însă ca această problemă să fi găsit o rezolvare completă. Pe această linie, în timp ce în urmă cu 10 ani, pornind de la propilenă, raportul între aldehida butirică și cea izobutirică a fost de 1,5 : 1, în instalațiile mai noi s-a realizat 4 : 1 [5], iar după unele brevete [6] crește pînă la 6 : 1. Faptul că, cu toate aceste eforturi, această problemă nu și-a găsit o rezolvare corespunzătoare este ilustrat de plasarea izobutanolului în S.U.A. Deși, în ultimii ani, în această țară, datorită creșterii generale a consumului de produse chimice, plasarea izobutanolului nu a constituit o problemă deosebit de grea, el vînzîndu-se sub prețul de cost al butanolului, în calculele de preț de cost publicate, excedentul de izobutiraldehidă care nu a putut fi plasat sub formă de izobutanol a fost evaluat la preț de combustibil [4].

Lansarea unor produse noi, derivați ai izobutiraldehidei, ca neopentilglicolul, etilizohexilglicolul, metilizoamilcetona și altele, nu au găsit piețe de desfacere importante, cu toate eforturile depuse [7] ele fiind utilizate în condiții limitate ca produse de înlocuire a unor produse existente,.

Această situație a determinat elaborarea unor procedee de obținere a alcoolilor C_8 în condiții mai economice tot prin oxosinteză, pornind de la heptenă. Aceasta se obține fie direct la cracarea reziduurilor petroliere, fie prin condensarea izobutilenei cu propilena. Avantajul acestei metode constă în faptul că pentru o moleculă de alcool C_8 este necesară oxonarea unei singure molecule, în timp ce, prin procedeul menționat, care aplică oxosinteza la fabricarea butiraldehidei, este necesară oxonarea a două molecule de olefine pentru o moleculă C_8. În afară de aceasta, izooctanolul obținut este folosit împreună cu *n*-octanolul la esterificare, nerămînînd un deșeu de tipul izobutiraldehidei, pentru care este greu de găsit un debușeu. În calculațiile de preț de cost publicate, pe prețuri vest-europene, prețul de cost al alcoolului C_8 pornind de la heptenă este cu circa 10% mai mic decît pornind de la propilenă [8].

Situația actuală din anumite țări care dețin capacități mari de producție pentru fabricarea alcoolilor C_8 reprezintă în fond efectul conjuncturii întregii dezvoltări a producției petrochimice din aceste țări, și nu preferințele efective actuale ale consumatorilor de plastifianți. Cert este, însă, că oxosinteza a permis o extindere rapidă a producției de plastifianți și o reducere corespunzătoare a prețului acestora, care a fost deosebit de marcantă în ultimii trei ani. În prezent, capacitatea de producție mondială de oxoalcooli este estimată la circa 620 000 t/an, din care circa 320 000 t/an în S.U.A., 45 000 t/an în R. F. Germană, 30 000 t/an în Franța, 30 000 t/an în Italia, 170 000 t/an în Anglia și circa 25 000 t/an în Japonia. Circa 70% din capacitatea de oxosinteză existentă este folosită la fabricarea alcoolilor C_7—C_{10}. În anii 1965—1966 instalații noi de oxosinteză se vor construi în R. S. Cehoslovacă și în Franța [9]. În R. S. Cehoslovacă firma japoneză Mitsubishi va livra o instalație cu o capacitate de producție de 10 000 t/an butanol și 10 000 t/an 2-etilhexanol, iar în Franța, firma Hoechst, în asociație cu Pechiney, vor construi o uzină cu o capacitate de producție de 45 000 t/an oxoalcooli pentru plastifianții necesari consumului intern și care în prezent sînt acoperiți și prin import.

Faptul că în numai 15 ani (1950—1965) producția mondială de oxoalcooli a crescut de la 10 000 la 620 000 t se datorește în principal dinamicii de creștere pe care a cunoscut-o în această perioadă principalul său consumator, plastifianții pentru policlorura de vinil.

Fără a minimaliza rolul pe care oxosinteza l-a avut în dezvoltarea producției de materiale plastice și în lărgirea domeniilor de utilizare a acestor produse în cele mai variate ramuri de activitate, trebuie totuși menționat faptul că, în final, oxosinteza nu a creat prin produsele realizate domenii noi de utilizare, ci a înlocuit unele produse existente, ca 2-etilhexanolul și butanolul cu izooctanolul, respectiv izobutanolul mai curînd, datorită unor proprietăți fizice asemănătoare decît datorită similitudinii de structuri chimice.

Ca în oricare domeniu, și în cazul alcoolilor superiori progresul nu are niciodată un punct terminus. Cercetările axate pe extinderea utilizării policlorurii de vinil au dovedit că plastifianții obținuți din acooli primari liniari au o eficiență de plastifiere superioară și o volatilitate mai bună, iar flexibilitatea la temperaturi joase a articolelor din policlorură de vinil plastifiată cu esteri proveniți din astfel de alcooli este superioară aceleia realizate din oxoalcooli similari, ramificați. Obținerea acestor plastifianți « multifuncționali » implică însă obținerea alcoolilor primari liniari, care a fost mult timp limitată la hidrogenarea

catalitică sau la reducerea cu sodiu a esterilor sau a acizilor proveniți din grăsimi naturale, animale sau vegetale. Primul pas spre sinteza acestor alcooli a fost făcut de K. Ziegler în 1955 la nivel de laborator. Pe baza acestui procedeu, în 1962, a fost pusă în funcțiune în S.U.A. și un an mai tîrziu în R. F. Germană cîte o instalație de 50 000 t/an alcooli grași. În acest nou procedeu de fabricare a alcoolilor, denumit procedeul Alfol, se folosesc ca materii prime etilena, hidrogenul, aluminiul, acidul sulfuric și hidroxidul de sodiu. Pulberea de aluminiu fin măcinată este hidrogenată în prezența trietilaluminiului, cu formare de hidrură de dietilaluminiu. Aceasta, în contact cu etilena, este trecută în trietilaluminiu, din care două treimi sînt folosite la fabricarea hidrurii de dietilaluminiu și o treime este folosită la polimerizare, în prezența etilenei sub presiune, cu formare de alchili superiori. Reacția de polimerizare duce la o gamă de alchilialuminiu între C_2 și C_{22}, produsele predominante fiind C_6, C_8 și C_{10}. După ce creșterea lanțului a avut loc la gradul de polimerizare dorit, amestecul de alchilialuminiu este oxidat cu aer la alcoxizii corespunzători. Alcoxizii sînt hidrolizați la alcoolii corespunzători cu ajutorul acidului sulfuric, cu formare ca subprodus de sulfat de aluminiu de mare puritate. Alcoolii bruți sînt deshidratați prin distilare, și apoi fracționați în fracțiuni individuale sau în fracțiuni de cîte doi componenți [7]. Deși una din sursele din literatura de specialitate [8] menționează că prețul acestor alcooli nu poate fi mai redus decît prin oxosinteză, datorită faptului că etilena trebuie să fie de mare puritate, iar aluminiul trece în final în sulfat de aluminiu, cei direct interesați în menținerea oxosintezei sînt îngrijorați [7]. Această situație a atins punctul culminant la sfîrșitul anului 1964 și s-a reflectat în literatura de specialitate prin articole de genul « care este viitorul oxoalcoolilor » sau « produsele de oxosinteză într-o concurență ascuțită » s-a datorat în principal faptului că în decursul a numai doi ani (1963—1964) prețul oxoalcoolilor a scăzut în S.U.A. cu peste 30%, aducînd instalațiile de oxosinteză din mari realizatoare de beneficii la limita rentabilității. Această situație a fost determinată de faptul că marile concerne petrochimice din S.U.A., interesate direct în valorificarea propilenei, au creat în numai cîțiva ani capacități mai mari de oxosinteză decît era necesar. După punerea în funcțiune a acestor instalații, însă, plasarea produselor la prețul antecalculat devenind dificilă, prețul acestora a început să scadă, și marii producători își puneau atunci problema pînă unde vor fi nevoiți să reducă în continuare prețurile. În prezent, situația s-a stabilizat, în sensul că în anul 1965 prețul nu a mai continuat să scadă, oxoalcoolii fiind consumați alături de ceilalți alcooli, în condițiile de concurență determinate de calitatea plastifianților rezultați. Oxoalcoolii au drept concurenți principali nu numai alcoolii primari liniari rezultați prin procedeul Alfol, ci, printre alte materii prime, și α-olefinele ca atare. Monsanto [9], de exemplu, a trecut la obținerea directă a plastifianților din α-olefine și anhidridă ftalică, fără a se mai trece prin faza de alcooli. În acest scop, α-olefinele, respectiv octena, sînt condensate în prezența acidului perclor-acetic cu anhidridă ftalică, cu formare de octo-alchilftalați neutri, cu un randament de 70—80%. Acest procedeu prezintă avantajul că se renunță la o instalație de oxosinteză, inclusiv și la cea de preparare a gazului de sinteză. Instalația de esterificare lucrează însă sub presiune, iar cea de obținere a α-olefinelor este necesară în ambele procedee.

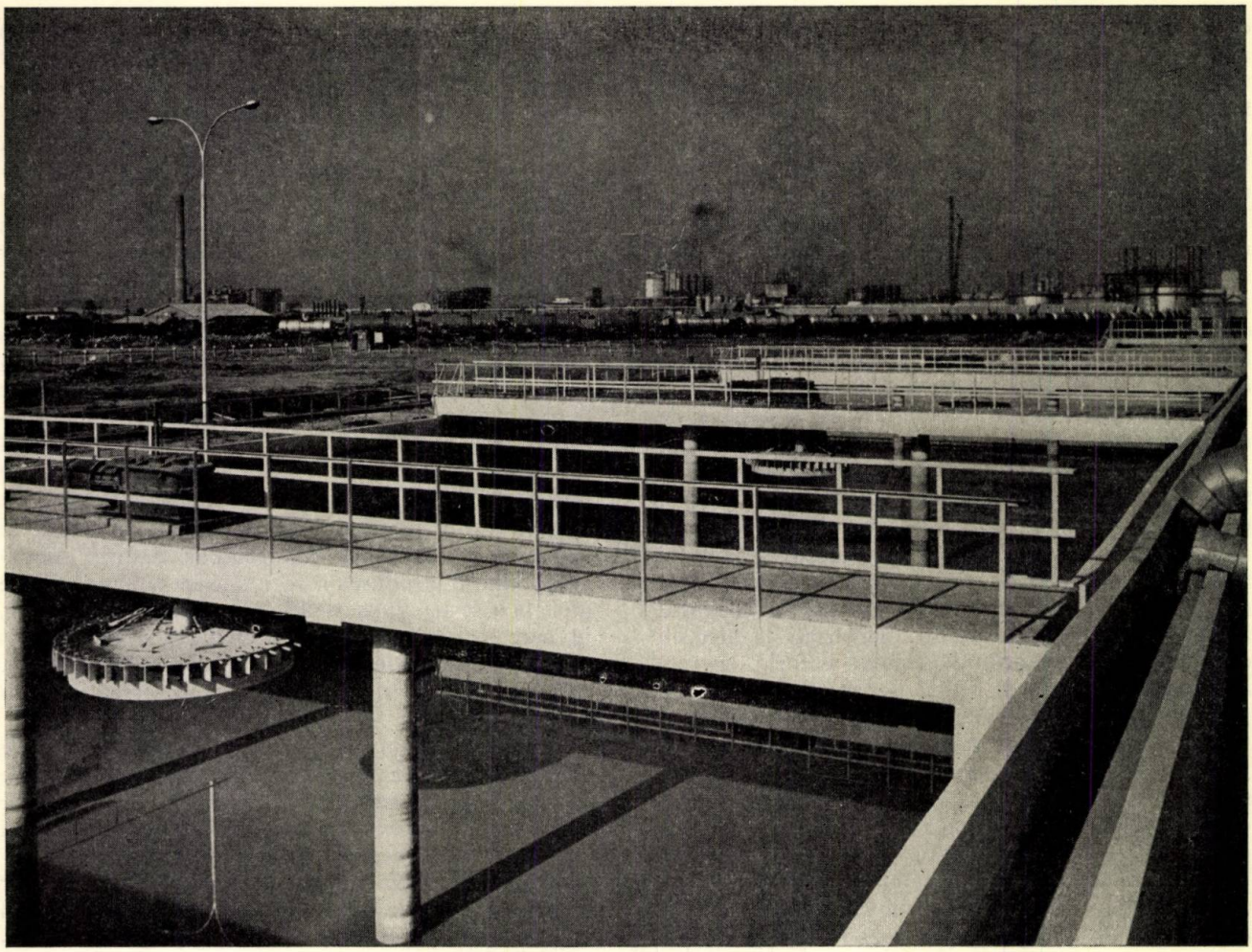
În această conjunctură, și ținînd sema și de concurența inerentă ce apare la plasarea articolelor din policlorură de vinil plastifiată, în funcție de calitatea acesteia, problema viitorului oxosintezei constituie o preocupare mult mai mare pentru actualii producători decît pentru cei viitori. Cert este că în prezent avantajele economice ale oxosintezei sînt pe departe mai puțin atractive decît în urmă cu cinci ani. Pe de altă parte, alcoolii liniari se impun din ce în ce mai mult în fabricarea detergenților, datorită biodegradabilității produselor rezultate și situației foarte grele la care s-a ajuns în țările puternic industrializate, în care, paralel cu creșterea continuă a consumului de apă, aceasta a devenit din ce în ce mai inutilizabilă, ca efect al creșterii consumului de detergenți nebiodegradabili.

Deși, paradoxal în aparență, alegerea tipului de alcooli superiori care ar trebui fabricați în anumite condiții date depinde, de o serie de factori foarte diferiți, ca: gradul de impurificare al apelor și măsura în care acestea suportă detergenți nebiodegradabili, de condițiile de calitate a plastifianților impuse de piețele de desfacere preconizate pentru articolele din policlorură de vinil, precum și de posibilitățile de plasare a propilenei.

În măsura în care, de exemplu, în condiții concrete date, apele unei anumite regiuni geografice mai suportă detergenți nebiodegradabili, plastifianții ceruți nu impun condiții de calitate superioară, și propilena nu are debușeu, oxoalcoolii par să rămînă produsele cele mai avantajoase pentru fabricarea de plastifianți. Dacă, însă, se încearcă să se analizeze aceeași problemă la nivelul viitorilor cinci sau zece ani, cînd o asemenea instalație neconstruită încă va trebui să lucreze cu toată capacitatea, și cînd exigențele de calitate a articolelor din policlorură de vinil vor spori pe plan mondial, în mod inerent, alcoolii primari liniari par a fi mult mai interesanți, datorită faptului că, realizați în instalații de capacități mari, pot acoperi în paralel atît fabricarea de plastifianți polifuncționali cît și pe cea de detergenți biodegradabili.

Bibliografie

1. *** În: Plaste und Kautschuk **12**, 1965, p. 756.
2. *** În: Chem. Ind. **11**, 1965, p. 664.
3. *** În: Chem. Ind. **9**, 1964, p. 636.
4. *** În: E.C.N. **57**, dec. 1962.
5. *** În: Rev. Chim. **17**, nr. 1, ian. 1966.
6. *** În: Chem. Ind. **12**, dec. 1963, p. 777.
7. *** În: Petroleum Refiner, **43**, nr. 8, aug. 1964, p. 135.
8. *** E.C.N., **5**, 14 dec. 1962.
9. *** În: E.C.N. **8**, 1 oct. 1965, p. 18.
10. *** În: Chem. Ind. **8**, 1963, p. 476.



Epurarea apelor reziduale de la fabricarea îngrășămintelor azotoase și a produselor chimice de la Combinatul chimic — Craiova

E. Koncz

Combinatul chimic — Craiova este un complex de secții de producție cu caracter anorganic și organic, avînd ca produse principale azotat de amoniu, acetilenă, aldehidă acetică, butanol, polivinil alcool etc.

De la diferitele secții rezultă ape chimic impure, cu un debit de 7 800 m^3/zi, avînd o compoziție foarte complexă, conținînd:

— acizi minerali și organici: acid sulfuric, acid clorhidric, acid acetic;

— baze anorganice: hidroxid de sodiu, amoniac;

— săruri organice: acetat de sodiu, acetat de calciu, săruri de sodiu ale acizilor grași;

— săruri anorganice: azotați, cloruri, sulfați, sulfiți, săruri de mercur;

— compuși organici: aldehide, alcooli, urotropină, acetilenă, rășini;

— uleiuri și negru de fum.

Se remarcă deci o impurificare foarte variată a apelor reziduale, predominînd acizii și bazele, aldehidele și rășinile aldehidice, clorura de sodiu și compușii bisulfitici.

Emisarul în care deversează apele reziduale este Jiul, cu un debit de diluție de circa 20 000 m^3/h. Din punctul de vedere al deversării acestor ape, s-a ivit o situație foarte delicată din cauza amplasării în această zonă a unui front de captare pentru apă cu caracter de potabilitate, apa din puțuri fiind practic identică cu apa de rîu. Pentru a proteja cursul de apă,

s-a creat necesitatea construirii unei staţii de epurare cu eficienţă cît mai mare, şi pentru a elimina consecinţele grave ale unor eventuale deranjamente în funcţionarea staţiei s-a construit un canal colector, care duce apele epurate în aval de captarea de apă.

Avînd în vedere caracterul complex al apelor reziduale, s-a elaborat un studiu de cercetare privind stabilirea posibilităţilor de epurare. Din cauză că staţia de epurare trebuia să intre în funcţiune în acelaşi timp cu secţiile de fabricaţie, cercetările respective s-au făcut cu ape preparate sintetic. Acest efluent a avut următoarele caracteristci:

— *p*H aproximativ 9;

— consumul chimic de oxigen (determinat cu bicromat) circa 2 000 mg O_2/l;

— consumul biochimic de oxigen, 700—800 mg O_2/l.

Prin încercări repetate şi variate s-a stabilit că apele reziduale pot fi tratate prin oxidare biochimică, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare. Pe această bază, pentru efluentul Combinatului chimic—Craiova s-a adaptat metoda de epurare biologică în bazine de aerare cu nămol activ.

Procedeul ales este aşa-numit « Biofloc », ceea ce are ca particularitate ordinea inversă a fazelor de tratare faţă de procedeul obişnuit, adică constă din oxidare biochimică urmată de floculare. Baza teoretică a metodei este susţinută de următoarele: s-a observat că în practica epurării biologice a apelor cu diferite impurităţi dizolvate, sînt puţine cazuri care necesită o preepurare chimică sau de alt gen, pentru a obţine degradarea biologică necesară. Pe de altă parte, flocularea primară decurge relativ greoi şi cu un consum mare de reactivi, din cauză că substanţele organice, de cele mai multe ori, deranjează flocularea. De asemenea, mai trebuie să se ia în considerare că la o decantare finală simplă apa nu se clarifică destul de bine de suspensii şi substanţe coloidale.

În cazul acestui procedeu nu se pun condiţii prea severe pentru separarea nămolului activ ce se recirculă, întrucît limpezirea finală a apei epurate are loc separat. Astfel apa, care mai conţine suspensii, trece din decantorul intermediar în instalaţia de floculare şi sedimentare, unde se pot crea condiţii mai favorabile de lucru şi în consecinţă consumul de reactivi este mai scăzut. O influenţă bună asupra procedeului de sedimentare o au microorganismele nămolului activ, ce acţionează ca un material auxiliar de floculare.

Studiind natura şi compoziţia apelor reziduale de la Craiova, s-a constatat că această metodă se pretează la epurarea apei în cazul de faţă. Apele nu conţin — în afară de uleiuri — asemenea substanţe care ar necesita o preepurare chimică, iar substanţele uleioase sînt prezentate într-o cantitate aşa de mică, încît nu deranjează procesul de epurare biochimică.

Fazele principale ale procesului tehnologic sînt:

— pomparea apelor;

— neutralizarea;

— oxidarea biochimică;

— separarea nămolului activ;

— epurarea chimică prin floculare.

Avînd în vedere faptul că apele reziduale ajung în staţie la o adîncime considerabilă, era necesară construirea unei staţii de pompare care să fie prevăzută cu pompe centrifuge anticorosive, care să asigure o funcţionare continuă şi atunci cînd încărcarea lor se face în şocuri.

Cu toate că — după cum s-a menţionat — reacţia efluentului total este alcalină, s-a prevăzut faza de neutralizare pentru cazurile de avarii sau pentru cazul cînd unele secţii care debitează ape alcaline sau chiar acide nu funcţionează. S-a presupus astfel că reacţia poate să oscileze între alcalină şi acidă şi s-a prevăzut o neutralizare cu hidroxid de sodiu sau acid sulfuric, după necesităţi. Dozarea reactivului se face în mod automat, conform comenzii unui *p*H-metru amplasat în bazinul de neutralizare.

Agitarea apei în bazin se realizează cu ajutorul unui aerator turbină avînd 24 palete şi diametrul rotorului fiind de 1 000 mm care, în afară de amestecarea apei cu reactivi, are rolul de a furniza aerul necesar eliminării gazelor din apă, în special a acetilenei. Conform cercetărilor efectuate la o aerare cu 20—25 m^3 aer/m^3 apă/h, conţinutul de acetilenă după 30 min se reduce practic la zero.

Bazinul de neutralizare asigură un timp de reţenţie de circa 30 min. la debit mediu zilnic şi circa 20 min la debit maxim.

Oxidarea biochimică are loc în bazinul de aerare cu nămol activ, compartimentat în două şi prevăzut cu şase aeratoare turbine.

S-a adoptat sistemul de aerare cu aeratoare mecanice deoarece s-a considerat că prezintă mai multă siguranţă în exploatare. Aerarea cu bule mici, cu aer comprimat, are eficienţă bună, şi transferul de oxigen pe kWh este ridicat (peste 3 000 g O_2/kWh), dar are dezavantajul că aerul trebuie să fie foarte curat, pentru a nu colmata porii dispozitivelor de aerare şi că în cazul prezenţei de detergenţi sau alte substanţe tensioactive se înrăutăţeşte transferul de oxigen. Aerarea cu bule mari nu are acest dezavantaj, în schimb randamentul de curent este mai puţin favorabil. Aerarea cu aeratoare mecanice are consumul redus de curent, este eficace şi — aşa cum s-a observat la cercetările efectuate de Emschergenossenschaft din R.F.G. — prezenţa detergenţilor şi a altor substanţe tensioactive nu numai că nu are influenţă negativă, ci, din contră, favorizează transferul de oxigen.

Aeratorul turbină folosit la Craiova este de tip Vortair şi constă dintr-o placă de turbină cu palete radiale cu orificii de aspiraţie a aerului. Se roteşte pe suprafaţa apei, realizînd un intens transfer de oxigen, simultan cu agitarea apei. Eficacitatea aeratorului se bazează pe faptul că apa vine în contact intim cu aerul prin stropire, şi pe de altă parte aerul aspirat de rotor se dispersează fin în apă, din cauza turbulenţei intensive a acesteia.

De asemenea se realizează vehicularea unei cantităţi considerabile de apă şi o bună amestecare a apei

în tot volumul bazinului de aerare. În timpul funcționării se formează în împrejurimea șaibei de aerare un relativ înalt nivel de apă, amestecată cu aer. În această zonă are loc în special trecerea oxigenului din aer în apă, deoarece suprafețele-limită între cele două faze sînt mari aici și se reînnoiesc mereu. Prin trecerea permanentă a apei de la mijlocul bazinului spre exterior, amestecul de aer — apă se extinde în întregul volum al bazinului și se formează curenți de apă inelari — verticali. Acești curenți împiedică nu numai depunerea nămolului activ pe fund, dar fac și o repartizare uniformă a bulelor de aer în întregul bazin.

Pentru recircularea nămolului bazinul este prevăzut cu un jgheab colector de nămol la capăt și un jgheab longitudinal amplasat între cele două compartimente ale bazinului, care are pantă de scurgere necesară spre capătul de intrare în aerator. Din jgheabul colector nămolul activ curge pe jgheabul longitudinal pînă la capătul de intrare în bazin, unde se amestecă cu apa reziduală care intră, și acest amestec de apă — nămol se distribuie pe alte două jgheaburi — cîte unul pe fiecare compartiment, prevăzute cu trei guri de deversare. Pe jgheaburi și pe gurile de deversare sînt prevăzute stăvilare din lemn pentru dirijarea circulației apei și a nămolului în bazinul de aerare. Cantitatea de nămol activ retur se fixează după condițiile de exploatare; nămolul în exces se evacuează din canalul colector prin intermediul unei pompe ce aspiră din bazinul colector situat lîngă bazinul de aerare.

Separarea nămolului activ are loc într-un decantor intermediar, de unde nămolul depus la fund se pompează în canalul colector al bazinului de aerare. Bazinul este prevăzut cu un pod raclor pendular, care dirijează nămolul la o rigolă de colectare de pe mijlocul fundului bazinului. De aici, nămolul reciclat este aspirat de o pompă aflată pe pod și refulat în jgheabul colector de pe bazinul de aerare.

Apa astfel tratată mai suferă o epurare suplimentară prin tratare cu sulfat de aluminiu într-un ciclator. Cyclatorul este un decantor combinat cu zonă de reacție care are două compartimente de floculare suprapuse, separate cu ajutorul unei pompe de amestecare, care asigură circuitul nămolului în spații de floculare, pînă la valori optime de concentrații de nămol. Diametrul rotorului turboagitatorului este de 2 286 mm și are 16 palete. Din zona de amestec și reacție apa deversează peste un perete circular din beton și curge în zona de limpezire, unde nămolul se depune, și apoi este colectat cu ajutorul unui pod raclor într-o rigolă centrală. Pe podul raclor sînt montate două pompe care aspiră nămolul din rigola centrală și una îl refulează înapoi în camera de reacție, iar cealaltă spre instalația de tratare a nămolului. Apa eliberată de suspensii este colectată într-un jgheab circular, ajungînd apoi în colectorul care merge spre rîu.

Soluția de sulfat de aluminiu de concentrație dorită se prepară în stația de reactivi și se dozează cu ajutorul unei pompe în camera de reacție a ciclatorului. Doza este de circa 20 g/m³ apă.

Nu este prevăzută adăugarea de substanțe nutritive la faza de oxidare biochimică, întrucît apele conțin azotul necesar sub formă de săruri de amoniu și de azotați, provenite de la secțiile de acid azotic, amoniac și azotat de amoniu; necesarul de fosfor se găsește în apele menajere care se epurează împreună cu apele industriale.

Construcția diferitelor bazine este din beton armat, cu căptușire anticorosivă pînă la bazinul de neutralizare inclusiv.

Studiind nivelul tehnic al instalației și eficiența ei în raport cu alte instalații similare din țară și străinătate, ne referim în special la fazele de aerare și decantare, avînd în vedere că la construirea unei stații de epurare biologică există două condiții principale de îndeplinit: de a crea condiții de viață optime pentru microorganisme, cu scopul de a putea obține o degradare biologică cît mai înaintată, și în al doilea rînd de a separa cît mai bine apa epurată de microorganismele și substanțele solide și coloidale ce se găsesc în ea. Bazinul de aerare este construit în așa fel, încît să asigure o bună repartizare a efluentului atît la intrare cît și la ieșire. Volumul bazinului este astfel calculat, încît să arate o încărcare organică de 0,9 kg CBO_5/m³/zi.

Cantitatea de oxigen introdusă cu ajutorul celor șase aeratoare este de 10 800 kg O_2/zi, ceea ce corespunde la 1,68 kg/O_2/kg CBO_5 la debite medii și 1,2 kg O_2/kg, CBO_5 la valori maxime.

Conform unor date din literatura de specialitate, la un randament de epurare de maximum 90%, necesarul de oxigen este circa 1,25 kg/O_2/kg CBO_5 și la un randament cuprins între 90 și 95%, această cifră se ridică la 1,5; avînd în vedere că pentru valori maxime se mai ia în proiectare un exces de 20—35%, valoarea de 1,6 kg O_2/kg CBO_5 corespunde cu prevederile literaturii de specialitate.

Transferul specific de oxigen, adică cantitatea de oxigen introdus în apă raportat la consumul de kWh, se situează în jurul cifrei de 2 500—3 000 g O_2/kWh, ceea ce este o valoare acceptabilă din punctul de vedere al economicității.

Consumul de curent la aeratorul de la Craiova pentru 1 kg de CBO_5 degradat este de 0,56 kWh, ceea ce este similar cu cel al altor aeratoare de acest tip.

Decantorul tip ciclator este, de asemenea, de un nivel tehnic înalt, consumul de sulfat de aluminiu fiind de circa 20 mg/l, și conținutul de suspensii în apa clarificată de 10—20 mg/l.

Prețul de cost al apei epurate în acest fel se ridică la circa 1,1 lei/m³, din care ponderea cea mai mare revine la cota de amortismente — 48% — și apoi la consumul de materii auxiliare + utilități — 28%. Investiția specifică (adică costurile de investiții împărțite la volumul de apă epurat pe zi) este de 1 785 lei/m³.

Instalația de epurare a apelor reziduale de la Combinatul Chimic—Craiova, caracterizată printr-o tehnicitate înaltă, constituie un factor de seamă în acțiunea de salubrizare a cursurilor naturale de apă din țara noastră.

H. Grigoriu, Gh. Lelescu şi V. Kraft

MODELUL MATEMATIC AL PLANULUI UNEI ÎNTREPRINDERI CHIMICE

Dintre elementele care determină în epoca contemporană o dinamică deosebită progresului ştiinţific şi tehnic un rol hotărîtor revine procesului de matematizare a ştiinţelor. Necesitatea şi amploarea acestui proces sînt uşor de înţeles dacă avem în vedere că matematica, potrivit definiţiei lui Engels, este ştiinţa formelor spaţiale şi a raporturilor cantitative ale lumii reale, iar în cercetarea dialectică a fenomenelor şi proceselor din natură şi societate trebuie luată în considerare, pe lîngă latura lor calitativă, şi latura cantitativă. Or, la nivelul actual al ştiinţei şi tehnicii, aceasta se poate determina numai prin folosirea metodelor moderne ale matematicii.

Complexitatea deosebită a fenomenelor economice şi multiplele raporturi de interdependenţă care există între elementele lor au dus şi în acest domeniu la necesitatea obiectivă a completării cunoaşterii esenţei calitative cu aprofundarea studiului relaţiilor cantitative, folosind aparatul matematic modern.

Fundamentarea teoretică a cercetărilor economice, stabilirea raportului între latura calitativă şi cea cantitativă a fenomenelor, precum şi scopurile urmărite sînt elementele care diferenţiază esenţial aplicarea metodelor matematice în cele două economii: capitalistă şi socialistă. În economia socialistă se asigură, pe baza economiei politice marxist-leniniste, în condiţiile stabilirii primatului analizei calitative faţă de analiza cantitativă, cele mai largi posibilităţi de folosire a instrumentului matematic de la nivelul economiei naţionale pînă la întreprindere.

Obiectiv principal al politicii P.C.R., promovarea cu consecvenţă a progresului tehnico-ştiinţific în multiplele lui aspecte şi în toate ramurile, a determinat elaborarea unor lucrări teoretice şi aplicaţii practice privind folosirea metodelor matematice în cercetarea economică şi planificare, luîndu-se în consideraţie caracteristicile economiei noastre.

Cercetările efectuate, axate în principal pe studiul şi folosirea metodelor statisticii matematice şi ale programării liniare, au permis rezolvarea unor probleme din activitatea industrială, din transporturi şi agricultură, care au demonstrat importanţa şi eficienţa folosirii metodelor matematice în economia ţării noastre.

În perspectiva următorului cincinal, Directivele celui de-al IX-lea Congres al P.C.R. prevăd sarcini pentru pregătirea cadrelor de înaltă calificare; în învăţămîntul tehnic şi economic, în universităţi se va acorda o atenţie şi mai mare electronicii şi ciberneticii. Aşa cum a arătat tovarăşul Nicolae C e a u ş e s c u în expunerea cu privire la îmbunătăţirea organizării şi îndrumării activităţii de cercetare ştiinţifică, cercetările în ştiinţele matematice şi fizice vor avea în vedere aplicaţiile în introducerea tehnicii avansate în producţie, în organizarea şi conducerea activităţii economice, în mecanizarea muncii de administraţie şi evidenţă. În acest fel se vor asigura condiţiile necesare dezvoltării studiilor şi aplicării metodelor matematice în economie, pentru folosirea tehnicii electronice de calcul în rezolvarea problemelor economice.

★

Folosirea metodelor matematice şi a maşinilor electronice de calcul prezintă un deosebit interes pentru planificarea activităţii combinatelor şi întreprinderilor chimice, caracterizate de folosirea complexă a materiei prime, legături tehnologice de un tip special, determinate de producţia în mai multe trepte şi recirculări, utilaje specializate etc. Legăturile complexe dintre procesele tehnologice chimice implică crearea unui sistem de acţiune reciprocă, de interdependenţă între verigile următoare şi precedente ale acestor procese. Astfel, unul sau mai multe produse realizate în întreprindere se folosesc în cadrul aceleiaşi unităţi, trecînd succesiv prin diverse forme de semifabricat, pînă la obţinerea produsului finit, la a cărui realizare poate contribui şi un produs dintr-o fază precedentă. (Aceasta este, de pildă, situaţia fabricării acidului azotic din amoniac şi folosirea ambelor produse pentru obţinerea azotatului de amoniu.)

În industria chimică (ca şi în alte ramuri), pentru determinarea necesarului de materii prime, materiale, combustibil, energie etc. se folosesc consumurile specifice, care pot fi considerate drept coeficienţi ai cheltuielilor directe. Pe de altă parte, specificul producţiei chimice (realizarea ei în mai multe trepte legate tehnologic) ridică necesitatea calculării aşa-numitor coeficienţi ai cheltuielilor totale, cu ajutorul cărora se poate determina cheltuiala totală de materii prime, materiale, energie, manoperă etc. pentru 1 t produs finit, în toate operaţiile şi fazele producţiei. În acest fel se ajunge la posibilitatea aplicării metodei balanţei legăturilor dintre ramuri, în condiţiile întreprinderilor chimice, precum şi la elaborarea pe această bază a planului acestora (de menţionat că sub denumirea de metodă matricială ea s-a folosit pentru prima dată în planificarea de uzină, la întreprinderea chimică « Leuna-Werke » din R.D.G., ulterior metoda extinzîndu-se în U.R.S.S. şi în alte ţări socialiste).

Pornind de la o structură de producţie simplificată a unei uzine chimice din ţara noastră, în cele ce urmează se vor prezenta baza matematică, tehnica de lucru şi avantajele care rezultă din aplicarea metodei balanţei legăturii dintre ramuri, la nivel de întreprindere, pentru elaborarea planului acesteia.

Se porneşte de la relaţia:

$$X_i = a_{ij}X_j + Y_i \qquad (1)$$

unde:

X_i este producţia totală a secţiei i;

a_{ij} — consumul din produsul secţiei i pentru producerea unei cantităţi de produs în secţia j;

X_j — producţia totală a secţiei j;

Y_i — producţia secţiei i care nu intră în consumul altor secţii, adică producţia-marfă a secţiei i.

Dacă se notează cu x_{ij} producţia secţiei i livrată secţiei j, rezultă:

$$x_{ij} = a_{ij}X_j$$

iar ecuaţia (1) se scrie sub forma:

$$X_i = x_{ij} + Y_i \qquad (2)$$

În general, dacă sînt mai multe secţii în întreprindere care folosesc producţia unei secţii i, relaţiile (1) şi (2) devin:

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} X_j + Y_i \tag{3}$$

sau:

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} x_{ij} + Y_i \tag{4}$$

unde n este numărul secţiilor din întreprindere care folosesc producţia secţiei i.

La calculul planului de producţie al întreprinderilor se formează atîtea ecuaţii de forma (3) sau (4) cîte secţii sînt în structura întreprinderii.

Întreprinderea studiată are următoarele secţii * de producţie:

- centrala termică, producţie X_1, t
- centrala electrică, producţie X_2, kWh
- staţia de apă industrială, producţie X_3, m³
- acid sulfuric, producţie X_4, t
- superfosfat, producţie X_5, t
- acid fosforic, producţie X_6, t
- tripolifosfat de sodiu, producţie X_7, t

Legăturile tehnologice:

Kolafosfat + acid sulfuric → superfosfat, acid fosforic

Acid fosforic → tripolifosfat de sodiu

De aprovizionat:

Pirită
Kolafosfat
Sodă calcinată
Gaz metan

Consumurile din produsul fiecărei secţii de către celelalte secţii sînt următoarele:

Consumurile produsului 1: $x_{11}, x_{12}, \ldots, x_{17}$
Consumurile produsului 2: $x_{21}, x_{22}, \ldots, x_{27}$
Consumurile produsului 3: $x_{31}, x_{32}, \ldots, x_{37}$
Consumurile produsului 4: $x_{41}, x_{42}, \ldots, x_{47}$
Consumurile produsului 5: $x_{51}, x_{52}, \ldots, x_{57}$
Consumurile produsului 6: $x_{61}, x_{62}, \ldots, x_{67}$
Consumurile produsului 7: $x_{71}, x_{72}, \ldots, x_{77}$

Producţia livrată la terţi de către cele şapte secţii este $Y_1, Y_2, \ldots Y_7$.

Ecuaţiile care exprimă planul de producţie al fiecărei secţii vor fi de forma:

$$\left.\begin{aligned} X_1 &= x_{11} + x_{12} + \ldots + x_{17} + Y_1 \\ X_2 &= x_{21} + x_{22} + \ldots + x_{27} + Y_2 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ X_7 &= x_{71} + x_{72} + \ldots + x_{77} + Y_7 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Dacă se introduc consumurile specifice a_{ij} din produsul unei secţii pentru producerea unei unităţi din altă secţie, ecuaţiile vor fi:

$$\left.\begin{aligned} X_1 &= a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + \ldots + a_{17} X_7 + Y_1 \\ X_2 &= a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + \ldots + a_{27} X_7 + Y_2 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ X_7 &= a_{71} X_1 + a_{72} X_2 + \ldots + a_{77} X_7 + Y_7 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Acest sistem se mai poate scrie sub forma:

$$\left.\begin{aligned} (1 - a_{11}) X_1 - a_{12} X_2 - \ldots - a_{17} X_7 &= Y_1 \\ - a_{21} X_1 + (1 - a_{22}) X_2 - \ldots - a_{27} X_7 &= Y_2 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ - a_{71} X_1 - a_{72} X_2 - \ldots + (1 - a_{77}) X_7 &= Y_7 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Soluţia sistemului (6), respectiv (7), se poate obţine pe calea obişnuită, conform teoriei generale, dar pentru anumite avantaje pe care le prezintă şi care vor fi arătate în continuare se adoptă metoda de calcul matricial.

* În cazul studiat « secţia » ca sursă de producţie nu coincide cu « secţia » pe linie organizatorică. Datele folosite sînt convenţionale.

Matricea (pătratică) a sistemului (7), referitoare la variabilele $X_1, X_2, \ldots, X_7$, este:

$$B = \begin{bmatrix} 1 - a_{11} & - a_{12} & \ldots & - a_{17} \\ - a_{21} & 1 - a_{22} & \ldots & - a_{27} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ - a_{71} & - a_{72} & \ldots & 1 - a_{77} \end{bmatrix} \tag{8}$$

Această matrice, ţinînd seamă de regulile calculului matricial referitoare la adunarea matricelor, se poate scrie descompus astfel:

$$B = \begin{bmatrix} 1 - a_{11} & - a_{12} & \ldots & - a_{17} \\ - a_{21} & 1 - a_{22} & \ldots & - a_{27} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ - a_{71} & - a_{72} & \ldots & 1 - a_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} +$$

$$+ \begin{bmatrix} - a_{11} & - a_{12} & \ldots & - a_{17} \\ - a_{21} & - a_{22} & \ldots & - a_{27} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ - a_{71} & - a_{72} & \ldots & - a_{77} \end{bmatrix} \tag{9}$$

Prin definiţie:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

se numeşte matricea unitate.

Pe de altă parte, dacă în sistemul (6) se notează:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{17} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{27} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{71} & a_{72} & \ldots & a_{77} \end{bmatrix}$$

sistemul (6) se poate scrie sub formă matricială:

$$X = AX + Y, \tag{10}$$

unde X şi Y sînt vectorii de componente $X_1, X_2, \ldots, X_7$, respectiv $Y_1, Y_2, \ldots, Y_7$, care se scriu sub forma:

$$X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix}; \qquad Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

Deoarece:

$$\begin{bmatrix} -a_{11} & -a_{12} \dots & -a_{17} \\ -a_{21} & -a_{22} \dots & -a_{27} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -a_{71} & -a_{72} \dots & -a_{77} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \dots & a_{17} \\ a_{21} & a_{22} \dots & a_{27} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{71} & a_{72} \dots & a_{77} \end{bmatrix}$$

rezultă conform relației (9):

$$B = E - A$$

Sub formă matricială sistemul (7) se scrie:

$$BX = Y \quad \text{sau:} \quad Y = (E - A)\, X$$

Dacă se consideră inversa matricei B:

$$B^{-1} = (E - A)^{-1}$$

se poate arăta, pe baza definiției inversei unei matrice că:

$$X = (E - A)^{-1} \cdot Y.$$

Conform teoriei generale, $EA = AE = A$
De asemenea:

$$XE = EX = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix} = X$$

Deci, ecuația (10) se poate scrie:

$$EX = AX + Y \quad \text{sau:} \quad EX - AX = Y$$

sau:

$$(E - A)\, X = Y \tag{11}$$

Înmulțind ambii membri cu $(E - A)^{-1}$ în ecuația (11) rezultă:

$$(E - A)^{-1} \cdot (E - A)\, X = (E - A)^{-1} \cdot Y. \tag{12}$$

Dar, prin definiție, matricea inversă (N) a unei matrice pătratice M este dată de relația:

$$MN = E$$

și notîndu-se simbolic $N = M^{-1}$, rezultă:

$$M \cdot M^{-1} = E$$

sau:

$$(E - A)^{-1} \cdot (E - A) = E$$

Deci ecuația (12) devine:

$$EX = (E - A)^{-1} \cdot Y$$

sau:

$$X = (E - A)^{-1} \cdot Y \tag{13}$$ *q.e.d.*

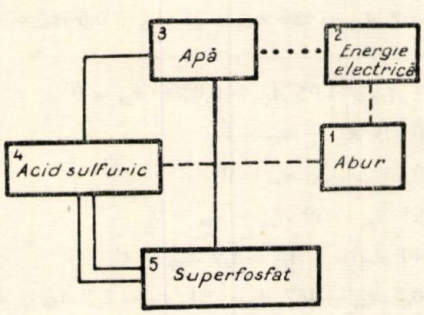


Fig. 1.

În cazul nostru, cu matricea de ordinul 7, dacă se notează cu $A_{11}, A_{12}, \dots, A_{17}$ elementele matricei $(E - A)^{-1}$, se obține:

$$B^{-1} = (E - A)^{-1} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \dots A_{17} \\ A_{21} & A_{22} \dots A_{27} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{71} & A_{72} \dots A_{77} \end{bmatrix}.$$

Ecuația matricială (13) sub formă vectorială devine:

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \cdots A_{17} \\ A_{21} & A_{22} \cdots A_{27} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ A_{71} & A_{72} \cdots A_{77} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix} \tag{14}$$

sau dezvoltat:

$$\left.\begin{aligned} X_1 &= A_{11}\, Y_1 + A_{12}\, Y_2 + \cdots + A_{17}\, Y_7 \\ X_2 &= A_{21}\, Y_1 + A_{22}\, Y_2 + \cdots + A_{27}\, Y_7 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_7 &= A_{71}\, Y_1 + A_{72}\, Y_2 + \cdots + A_{77}\, Y_7 \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Elementele A_{ij} ale matricei B^{-1} se determină prin identificarea elementelor rezultate din produsul $B.\, B^{-1}$, cu elementele matricei E.

Calculul efectiv se va face mai departe. În general, calculele sînt foarte laborioase, și în cazurile mai complicate comportă mecanizarea sau chiar automatizarea calculului.

Produsul matricelor se face după regulile calculului matricial care vor fi arătate la calculul efectiv.

Elementele matricei B^{-1} se numesc coeficienți de consum totali sau *consumuri specifice totale.*

Mai întîi se va prezenta *interpretarea economică* a elementelor matricei:

$$B^{-1} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \cdots A_{17} \\ A_{21} & A_{22} \cdots A_{27} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{71} & A_{72} \cdots A_{77} \end{bmatrix}$$

În matricea B^{-1}, elementul A_{ij} reprezintă *consumul total* din produsul secției i pentru producerea unei unități din secția j. El reprezintă atît consumul direct din produsul secției i pentru unitatea de produs j, cît și consumul din produsul secției i, care se face pentru alte secții, care, la rîndul lor, transferă acest consum secției j prin produsul propriu al secției respective.

De exemplu, să considerăm relația: secția a 3-a apă industrială — secția a 5-a superfosfat. A_{35} reprezintă consumul total specific de apă pentru producerea unei tone de superfosfat, $\left(\frac{\text{m}^3 \text{ apă}}{\text{t superfosfat}}\right)$.

Pentru producerea superfosfatului se consumă: acid sulfuric de la secția a 4-a, energie electrică de la secția a 2-a și apă de la secția a 3-a.

La rîndul ei, secția a 4-a acid sulfuric consumă apă pentru producerea acidului sulfuric.

Partea din consumul de apă necesară producerii de acid sulfuric folosit în secția a 6-a este transferată acestei secții prin produsul acid sulfuric.

Deci, consumul total de apă pentru producerea unei tone de superfosfat este compus din consumul direct de la secția a 3-a plus consumul de apă necesar producerii acidului sulfuric pentru secția a 6-a.

În figura 1 se redă schema interpretării elementului A_{36}, care se poate extinde evident și la celelalte elemente.

În cazul studiat (în calculele ce urmează) s-a găsit:

$$A_{35} = 63{,}61 \text{ m}^3/\text{t}$$

Acest consum, descompus, se prezintă astfel:

- consumul direct de apă de la secția a 3-a la secția a 5-a 5 m³/t
- consumul de apă pentru secția a 4-a acid sulfuric transferat secției a 5-a prin acest produs 57 m³/t

În afară de consumul de apă pentru acid sulfuric se mai produce și consumul reciproc acid sulfuric — abur — energie electrică — apă care conduce la 1,61 m³/t.

Determinarea producției secțiilor

Din datele corespunzătoare cazului studiat au rezultat următoarele consumuri specifice directe:

$a_{11} = 0$; $a_{12} = 0{,}005$; $a_{13} = 0$; $a_{14} = 0$;
$a_{15} = 0$; $a_{16} = 0{,}4$; $a_{17} = 2{,}0$;

$a_{21} = 7$; $a_{22} = 0$; $a_{23} = 0{,}45$; $a_{24} = 85$;
$a_{25} = 40$; $a_{26} = 167$; $a_{27} = 180$

$a_{31} = 1{,}05$; $a_{32} = 0$; $a_{33} = 0$; $a_{34} = 30$;
$a_{35} = 5$; $a_{36} = 21$; $a_{37} = 75$;

$a_{41} = 0{,}0086$; $a_{42} = 0$; $a_{43} = 0$; $a_{44} = 0$;
$a_{45} = 1{,}9$; $a_{46} = 2{,}7$; $a_{47} = 0$;

$a_{51} = 0$; $a_{52} = 0$; $a_{53} = 0$; $a_{54} = 0$;
$a_{55} = 0$; $a_{56} = 0$; $a_{57} = 0$;
$a_{61} = 0$; $a_{62} = 0$; $a_{63} = 0$; $a_{64} = 0$;
$a_{65} = 0$; $a_{66} = 0$; $a_{67} = 0{,}6$;

$a_{71} = 0$; $a_{72} = 0$; $a_{73} = 0$; $a_{74} = 0$;
$a_{75} = 0$; $a_{76} = 0$; $a_{77} = 0$.

Producția livrată la terți este următoarea:

Acid sulfuric: 2 000 t
Superfosfat: 50 000 t
Acid fosforic: 500 t
Tripolifosfat de sodiu: 8 000 t

Deci: $Y_1 = 0$; $Y_2 = 0$; $Y_3 = 0$; $Y_4 = 2\,000$; $Y_5 = 50\,000$
$Y_6 = 500$; $Y_7 = 8\,000$.

Trebuie găsite soluțiile cu ajutorul ecuațiilor matriciale, folosind teoria expusă, în funcție de consumurile specifice totale și de producția livrată.

Pentru aceasta trebuie determinate consumurile specifice totale, adică elementele matricei B^{-1}, făcînd produsul $B^{-1}.B$ și identificînd elementele obținute cu elementele matricei unitate E, respectiv:

$$\begin{bmatrix} 1-a_{11} & -a_{12} & \dots & -a_{17} \\ -a_{21} & 1-a_{22} & \dots & -a_{27} \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \\ -a_{71} & -a_{72} & \dots & 1-a_{77} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{17} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{27} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ A_{71} & A_{72} & \dots & A_{77} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ținînd seamă de valorile a_{ij} menționate, rezultă:

$$\begin{bmatrix} 1 & -0{,}005 & 0 & 0 & 0 & -0{,}4 & -2{,}0 \\ -7 & 1 & -0{,}45 & -85 & -40 & -167 & -180 \\ -1{,}05 & 0 & 1 & -30 & -5 & -21 & -75 \\ -0{,}0086 & 0 & 0 & 1 & -1{,}9 & -2{,}7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\cdot \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{17} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{27} \\ A_{31} & A_{32} & \dots & A_{37} \\ A_{41} & A_{42} & \dots & A_{47} \\ A_{51} & A_{52} & \dots & A_{57} \\ A_{61} & A_{62} & \dots & A_{67} \\ A_{71} & A_{72} & \dots & A_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Făcînd produsul matricelor și identificarea elementelor rezultate din acest produs cu elementele matricei unitate, rezultă ecuațiile și rezolvările respective:

$A_{11} - 7A_{12} - 1{,}05\ A_{13} - 0{,}0086\ A_{14} = 1$
$-0{,}005\ A_{11} + A_{12} = 0$
$-0{,}45\ A_{12} + A_{13} = 0$
$-85\ A_{12} - 30\ A_{13} + A_{14} = 0$
$-40\ A_{12} - 5\ A_{13} - 1{,}9\ A_{14} + A_{15} = 0$
$-0{,}4\ A_{11} - 167\ A_{12} - 21\ A_{13} - 2{,}7\ A_{14} + A_{16} = 0$
$-2\ A_{11} - 180\ A_{12} - 75\ A_{13} - 0{,}6\ A_{16} + A_{17} = 0$

Rezolvînd sistemul se obține:

$A_{11} = 200\ A_{12}$
$A_{13} = 0{,}45\ A_{12}$
$A_{14} = 85\ A_{12} + 30\ A_{13} = 98{,}5\ A_{12}$
$200\ A_{12} - 7\ A_{12} - 0{,}4725\ A_{12} - 0{,}8471\ A_{12} = 1,$

$$A_{12} = \frac{1}{191{,}68} = 0{,}005217;\ A_{11} = 1{,}0434$$

$A_{13} = 0{,}00235$
$A_{14} = 0{,}51387$
$A_{15} = 40\ A_{12} + 5\ A_{13} + 1{,}9\ A_{14} = 1{,}19678$
$A_{16} = 0{,}4\ A_{11} + 167\ A_{12} + 21\ A_{13} + 2{,}7\ A_{14} = 2{,}7254$
$A_{17} = 2\ A_{11} + 180\ A_{12} + 75\ A_{13} + 0{,}6\ A_{16} = 4{,}83735$

$A_{21} - 7\ A_{22} - 1{,}05\ A_{23} - 0{,}0086\ A_{24} = 0$
$-0{,}005\ A_{21} + A_{22} = 1$
$-0{,}45\ A_{22} + A_{23} = 0$
$-85\ A_{22} - 30\ A_{23} + A_{24} = 0$
$-40\ A_{22} - 5\ A_{23} - 1{,}9\ A_{24} + A_{25} = 0$
$-0{,}4\ A_{21} - 167\ A_{22} - 21\ A_{23} - 2{,}7\ A_{24} + A_{26} = 0$
$-2\ A_{21} - 180\ A_{22} - 75\ A_{23} - 0{,}6\ A_{26} + A_{27} = 0$

Rezolvînd rezultă soluţiile:

$A_{21} = 8{,}32$; $A_{22} = 1{,}0416$; $A_{23} = 0{,}46872$; $A_{24} = 102{,}6$

$A_{25} = 238{,}95$; $A_{26} = 464{,}14$; $A_{27} = 517{,}77$

$$A_{31} - 7\ A_{32} - 1{,}05\ A_{33} - 0{,}0086\ A_{34} = 0$$
$$-0{,}005\ A_{31} + A_{32} = 0$$
$$-0{,}45\ A_{32} + A_{33} = 1$$
$$-85\ A_{32} - 30\ A_{33} + A_{34} = 0$$
$$-40\ A_{32} - 5\ A_{33} - 1{,}9\ A_{34} + A_{35} = 0$$
$$-0{,}4\ A_{31} - 167\ A_{32} - 21\ A_{33} - 2{,}7\ A_{34} + A_{36} = 0$$
$$-2A_{31} - 180\ A_{32} - 75\ A_{33} - 0{,}6\ A_{36} + A_{37} = 0$$

Soluţiile acestui sistem sînt:

$A_{31} = 1{,}36$; $A_{32} = 0{,}0068$; $A_{33} = 1$; $A_{34} = 30{,}7$; $A_{35} = 63{,}61$;

$A_{36} = 105{,}5696$; $A_{37} = 142{,}286$.

În mod analog se determină şi celelalte valori ale elementelor A_{ij}, astfel că ecuaţia matricială (14) pentru cazul studiat devine:

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1{,}0434 & 0{,}005217 & 0{,}00235 & 0{,}51387 & 1{,}19678 \\ 8{,}32 & 1{,}0416 & 0{,}46872 & 102{,}6 & 238{,}95 \\ 1{,}36 & 0{,}0068 & 1 & 30{,}7 & 63{,}61 \\ 0{,}0090 & 0{,}000045 & 0{,}00002 & 1{,}0044 & 1{,}91026 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2{,}7254 & 4{,}83735 \\ 464{,}14 & 517{,}77 \\ 105{,}5696 & 142{,}286 \\ 2{,}723415 & 1{,}66615 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0{,}6 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\,000 \\ 50\,000 \\ 500 \\ 8\,000 \end{bmatrix} \qquad (16)$$

Rezolvînd conform relaţiilor (15), rezultă:

$X_1 = 0{,}51387 \cdot 2\,000 + 1{,}19678 \cdot 50\,000 + 2{,}7254 \cdot 500 +$

$+ 4{,}83735.8\,000 = 100\,927$; $X_1 = 100\,927$ t abur;

$X_2 = 102{,}6 \cdot 2\,000 + 238{,}95 \cdot 50\,000 + 464{,}14.500 +$

$+ 517{,}77 \cdot 8\,000 = 16\,526\,930$; $X_2 = 16\,526\,930$ kWh;

$X_3 = 30{,}7 \cdot 2\,000 + 63{,}61 \cdot 50\,000 + 105{,}5696 \cdot 500 +$

$+ 142{,}286 \cdot 8\,000 = 4\,432\,970$; $X_3 = 4\,432\,970$ m³ apă;

$X_4 = 1{,}0044 \cdot 2\,000 + 1{,}91026 \cdot 50\,000 + 2{,}723415 \cdot 500 +$

$+ 1{,}66615 \cdot 8\,000 = 112\,213$; $X_4 = 112\,213$ t acid sulfuric;

$X_5 = 0 \cdot 2\,000 + 1 \cdot 50\,000 + 0 \cdot 500 + 0 \cdot 800 = 50\,000$;

$X_5 = 50\,000$ t superfosfat;

$X_6 = 0 \cdot 2\,000 + 0 \cdot 50\,000 + 1 \cdot 500 + 0{,}6 \cdot 8\,000 = 500 +$

$+ 4\,800 = 5\,300$;

$X_6 = 5\,300$ t acid fosforic;

$X_7 = 0 \cdot 200 + 0 \cdot 50\,000 + 0 \cdot 500 + 1 \cdot 8\,000 = 8\,000$;

$X_7 = 8\,000$ t tripolifcsfat

Determinarea cantităţilor de aprovizionat, primite de uzină din afară

Materiile prime, materialele, combustibilul cu care se aprovizionează uzina şi consumurile specifice pentru fiecare secţie sînt cele din tabela 1.

Notînd cu α_{ij} consumurile specifice din tabela 1 corespunzătoare materiei prime i destinate secţiei j, consumurile absolute din cele patru feluri de materii prime pe care le notăm cu Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 vor fi:

$$\left.\begin{aligned} Z_1 &= \alpha_{11} X_1 + \alpha_{12} X_2 + \cdots + \alpha_{17} X_7 \\ Z_2 &= \alpha_{21} X_1 + \alpha_{22} X_2 + \ldots + \alpha_{27} X_7 \\ Z_3 &= \alpha_{31} X_1 + \alpha_{32} X_2 + \ldots + \alpha_{37} X_7 \\ Z_4 &= \alpha_{41} X_1 + \alpha_{42} X_2 + \ldots + \alpha_{47} X_7 \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

sau sub formă matricial-vectorială:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11}\ \alpha_{12} \ldots \alpha_{17} \\ \alpha_{21}\ \alpha_{22} \ldots \alpha_{27} \\ \alpha_{31}\ \alpha_{32} \ldots \alpha_{37} \\ \alpha_{41}\ \alpha_{42} \ldots \alpha_{47} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix} \qquad (18)$$

sau:

$$Z = CX, \text{ cu notaţia : } C = \begin{bmatrix} \alpha_{11}\ \alpha_{12} \ldots \alpha_{17} \\ \alpha_{21}\ \alpha_{22} \ldots \alpha_{27} \\ \alpha_{31}\ \alpha_{32} \ldots \alpha_{37} \\ \alpha_{41}\ \alpha_{42} \ldots \alpha_{47} \end{bmatrix}$$

Considerînd şi sistemul de ecuaţii (15):

$$\left.\begin{aligned} X_1 &= A_{11} Y_1 + A_{12} Y_2 + \ldots + A_{17} Y_7 \\ X_2 &= A_{21} Y_1 + A_{22} Y_2 + \ldots + A_{27} Y_7 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ X_7 &= A_{71} Y_1 + A_{72} Y_2 + \ldots + A_{77} Y_7 \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

sau:

$$X = B^{-1} \cdot Y$$

Se asociază ecuaţiile matriciale:

$$Z = CX \quad \text{şi} \quad X = B^{-1} \cdot Y$$

Introducînd în prima ecuaţie pe X, cu expresia lui din a doua ecuaţie, rezultă:

$$Z = C.B^{-1} \cdot Y \qquad (20)$$

Notînd: $\Delta = C.B^{-1}$, ecuaţia matricială (20) se scrie:

$$Z = \Delta Y \qquad (21)$$

Tabela 1

Materii prime / Secţii	1	2	3	4	5	6	7
Pirită	0	0	0	0,985	0	0	0
Kolafosfat	0	0	0	0	2,8	2,8	0
Sodă calcinată	0	0	0	0	0	0	0,75
Gaz metan	35	0	0	0	0	0	200

Se notează cu C_{ik} elementele matricei Δ care rezultă din multiplicarea matricelor C și B^{-1}:

$$\Delta = C \cdot B^{-1} = \begin{bmatrix} \alpha_{11}\,\alpha_{12} \ldots \alpha_{17} \\ \alpha_{21}\,\alpha_{22} \ldots \alpha_{27} \\ \alpha_{31}\,\alpha_{32} \ldots \alpha_{37} \\ \alpha_{41}\,\alpha_{42} \ldots \alpha_{47} \end{bmatrix} \cdot$$

$$\cdot \begin{bmatrix} A_{11}\,A_{12} \ldots A_{17} \\ A_{21}\,A_{22} \ldots A_{27} \\ \vdots \quad \vdots \quad\quad \vdots \\ A_{71}\,A_{72} \quad\quad A_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}\,C_{12} \ldots C_{17} \\ C_{21}\,C_{22} \ldots C_{27} \\ C_{31}\,C_{32} \cdots C_{37} \\ C_{41}\,C_{42} \cdots C_{47} \end{bmatrix}$$

Elementele C_{ik} constituie *consumurile specifice totale* de materii prime, în același înțeles ca și consumurile specifice între secții.

Conform regulii de înmulțire a matricelor:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \alpha_{11} A_{11} + \alpha_{12} A_{21} + \ldots + \alpha_{17} A_{71} \\ C_{21} &= \alpha_{21} A_{11} + \alpha_{22} A_{21} + \ldots + \alpha_{27} A_{71} \\ C_{31} &= \alpha_{31} A_{11} + \alpha_{32} A_{21} + \ldots + \alpha_{37} A_{71} \\ C_{41} &= \alpha_{41} A_{11} + \alpha_{42} A_{21} + \ldots + \alpha_{47} A_{71} \end{aligned} \qquad (22)$$

$$\begin{aligned} C_{12} &= \alpha_{11} A_{12} + \alpha_{12} A_{22} + \ldots + \alpha_{17} A_{72} \\ C_{22} &= \alpha_{21} A_{12} + \alpha_{22} A_{22} + \ldots + \alpha_{27} A_{72} \\ C_{32} &= \alpha_{31} A_{12} + \alpha_{32} A_{22} + \ldots + \alpha_{37} A_{72} \\ C_{42} &= \alpha_{41} A_{12} + \alpha_{42} A_{22} + \ldots + \alpha_{47} A_{72} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ C_{17} &= \alpha_{11} A_{17} + \alpha_{12} A_{27} + \ldots + \alpha_{17} A_{77} \\ C_{27} &= \alpha_{21} A_{17} + \alpha_{22} A_{27} + \ldots + \alpha_{27} A_{77} \\ C_{37} &= \alpha_{31} A_{17} + \alpha_{32} A_{27} + \ldots + \alpha_{37} A_{77} \\ C_{47} &= \alpha_{41} A_{17} + \alpha_{42} A_{27} + \ldots + \alpha_{47} A_{77} \end{aligned}$$

sau în general:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^{7} \alpha_{ij} A_{jk} \quad (i = 1, 2, 3, 4; \quad k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,)$$

Ecuația matricială (21) sub formă vectorială este:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}\,C_{12} \ldots C_{17} \\ C_{21}\,C_{22} \ldots C_{27} \\ C_{31}\,C_{32} \ldots C_{37} \\ C_{41}\,C_{42} \ldots C_{47} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ \vdots \\ Y_7 \end{bmatrix} \qquad (23)$$

Rezolvînd rezultă:

$$\begin{aligned} Z_1 &= C_{11} Y_1 + C_{12} Y_2 + \ldots + C_{17} Y_7 \\ Z_2 &= C_{21} Y_1 + C_{22} Y_2 + \ldots + C_{27} Y_7 \\ Z_3 &= C_{31} Y_1 + C_{32} Y_2 + \ldots + C_{37} Y_7 \\ Z_4 &= C_{41} Y_1 + C_{42} Y_2 + \ldots + C_{47} Y_7 \end{aligned} \qquad (24)$$

Înainte de a trece la calculul efectiv al coeficienților C_{ik}, în funcție de α_{ij} și A_{jk} care sînt cunoscute, se arată interpretarea economică a consumurilor specifice totale de materii prime, adică a elementelor matricei Δ.

Elementele C_{ik} reprezintă consumurile totale de materii prime din categoria i ($i = 1, 2, 3, 4$), pentru producerea unei unități de produs din secția k ($k = 1, 2, \ldots, 7$).

Un astfel de element conține atît consumul direct din materia i pentru producerea unei unități din produsul secției k, cît și consumul care se face pentru alte secții care, la rîndul lor, transferă acest consum secției k prin produsul propriu secției care face transferul.

De exemplu, din materia primă «pirită» se consumă direct numai la secția a 4-a «acid sulfuric», consumul specific fiind

$$\alpha_{14} = 0{,}985 \left(\frac{\text{t pirită}}{\text{t acid sulfuric}} \right).$$

Pentru a se determina care este *consumul total de pirită* pentru producerea unei tone de acid fosforic (secția a 6-a) se ține seama că *consumul total specific de acid sulfuric* pentru producerea unei tone de acid fosforic este:

$$A_{46} = 2{,}723415 \left(\frac{\text{t acid sulfuric}}{\text{t acid fosforic}} \right)$$

Deci, consumul specific total de pirită pentru producerea unei tone de acid fosforic este:

$$C_{16} = \alpha_{14} \left(\frac{\text{t pirită}}{\text{t acid sulfuric}} \right) \cdot A_{46} \left(\frac{\text{t acid sulfuric}}{\text{t acid fosforic}} \right) =$$

$$= 0{,}985 \cdot 2{,}723415 = 2{,}68256 \left(\frac{\text{t pirită}}{\text{t acid fosforic}} \right)$$

Deci, secția a 4-a consumă pirită pentru producerea de acid sulfuric, transmițînd secției a 6-a prin acest produs partea de consum de pirită corespunzătoare consumului de acid sulfuric al secției a 6-a.

La fel se întîmplă și la celelalte secții care consumă acid sulfuric.

În schema din figura 2 este redat sugestiv acest fenomen pentru consumul C_{16}, ținînd seama de schema A_{46}.

Scheme asemănătoare se pot construi pentru și celelalte materii prime.

Să revenim la rezolvarea ecuației (23) și să determinăm efectiv consumurile specifice totale de materii prime C_{ik}, în funcție de valorile date pentru α_{ij} și de cele calculate A_{jk}.

S-au dat:

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha_{13} = 0; \quad \alpha_{14} = 0{,}985; \quad \alpha_{15} = \alpha_{16} = \alpha_{17} = 0$$

$$\alpha_{21} = \alpha_{22} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = 0; \quad \alpha_{25} = 2{,}8; \quad \alpha_{26} = 2{,}8; \quad \alpha_{27} = 0$$

$$\alpha_{31} = \alpha_{32} = \alpha_{33} = \alpha_{34} = \alpha_{35} = \alpha_{36} = 0; \quad \alpha_{37} = 0{,}75$$

$$\alpha_{41} = 35; \quad \alpha_{42} = \alpha_{43} = \alpha_{44} = \alpha_{45} = \alpha_{46} = 0; \quad \alpha_{47} = 200$$

Aplicînd relațiile (22) rezultă în funcție de α_{ij} și A_{jk}:

$$C_{11} = \alpha_{14} \cdot A_{41} = 0{,}008865$$

$$C_{21} = \alpha_{25} \cdot A_{51} + \alpha_{26} A_{61} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \cdot 0 = 0$$

$$C_{31} = \alpha_{37} \cdot Y_{71} = 0{,}75 \cdot 0 = 0$$

$$C_{41} = \alpha_{41} \cdot A_{11} + \alpha_{47} \cdot A_{71} = 1{,}0434 \cdot 35 + 200 \cdot 0 = 36{,}519$$

$$C_{12} = \alpha_{14} \cdot A_{42} = 0$$

$$C_{22} = \alpha_{25} \cdot A_{52} + \alpha_{26} \cdot A_{62} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \; 0 = 0$$

$$C_{32} = \alpha_{37} \cdot A_{72} = 0{,}75 \; 0 = 0$$

$$C_{42} = \alpha_{41} \cdot A_{12} + \alpha_{47} \cdot A_{72} = 35 \cdot 0{,}005217 + 200 \; 0 = 0{,}1826$$

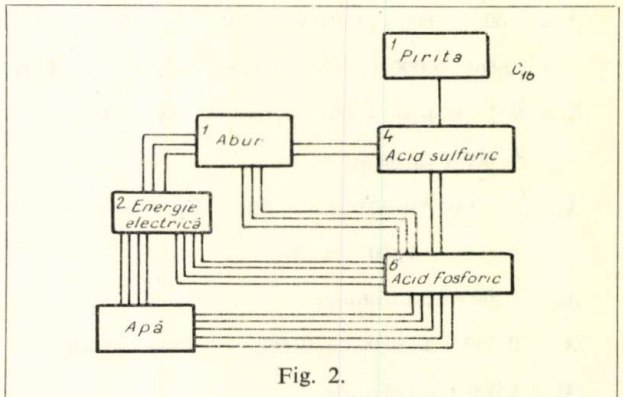


Fig. 2.

$$C_{13} = \alpha_{14} \cdot A_{43} = 0{,}985 \cdot 0{,}00002 = 0{,}0000197$$

$$C_{23} = \alpha_{25} \cdot A_{53} + \alpha_{26} \cdot A_{63} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \cdot 0 = 0$$

$$C_{33} = \alpha_{37} \cdot A_{73} = 0{,}75 \cdot 0 = 0$$

$$C_{43} = \alpha_{41} \cdot A_{13} + \alpha_{47} \cdot A_{73} = 35 \cdot 0{,}00235 + 200 \cdot 0 = 0{,}08225$$

$$C_{14} = \alpha_{14} \cdot A_{44} = 0{,}985 \cdot 1{,}0044 = 0{,}98933$$

$$C_{24} = \alpha_{25} \cdot A_{54} + \alpha_{26} \cdot A_{64} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \cdot 0 = 0$$

$$C_{34} = \alpha_{37} \cdot A_{74} = 0{,}75 \cdot 0 = 0$$

$$C_{44} = \alpha_{41} \cdot A_{14} + \alpha_{47} \cdot A_{74} = 35 \cdot 0{,}51381 + 200 \cdot 0 = 17{,}985$$

$$C_{15} = \alpha_{14} \cdot A_{45} = 0{,}985 \cdot 1{,}91026 = 1{,}8816$$

$$C_{25} = \alpha_{25} \cdot A_{55} + \alpha_{26} \cdot A_{65} = 2{,}8 \cdot 1 + 2{,}8 \cdot 0 = 2{,}8$$

$$C_{35} = \alpha_{37} \cdot A_{75} = 0{,}75 \cdot 0 = 0$$

$$C_{45} = \alpha_{41} \cdot A_{15} + \alpha_{47} \cdot A_{75} = 35 \cdot 1{,}19678 = 41{,}887$$

$$C_{16} = \alpha_{14} \cdot A_{46} = 0{,}985 \cdot 2{,}723415 = 2{,}68256$$

$$C_{26} = \alpha_{25} \cdot A_{56} + \alpha_{26} A_{66} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \cdot 1 = 2{,}8$$

$$C_{36} = \alpha_{37} \cdot A_{76} = 0{,}75 \cdot 0 = 0$$

$$C_{46} = \alpha_{41} \cdot A_{16} + \alpha_{47} \cdot A_{76} = 35 \cdot 2{,}7254 + 200 \cdot 0 = 95{,}389$$

$$C_{17} = \alpha_{14} \cdot A_{47} = 0{,}985 \cdot 1{,}66165 = 1{,}6367$$

$$C_{27} = \alpha_{25} \cdot A_{57} + \alpha_{26} \cdot A_{67} = 2{,}8 \cdot 0 + 2{,}8 \cdot 0{,}6 = 1{,}68$$

$$C_{37} = \alpha_{37} \cdot A_{77} = 0{,}75 \cdot 1 = 0{,}75$$

$$C_{47} = \alpha_{41} \cdot A_{17} + \alpha_{47} \cdot A_{77} = 35 \cdot 4{,}83735 + 200\ 1 = 369{,}3$$

Folosind relaţiile (24) se obţin cantităţile de aprovizionat:

$Z_1 = C_{11}Y_1 + C_{12}Y_2 + C_{13}Y_3 + C_{14}Y_4 + C_{15}Y_5 + C_{16}Y_6 +$
$+ C_{17}Y_7 = 0{,}98933 \cdot 2\,000 + 1{,}8816 \cdot 50\,000 + 2{,}68256 \cdot 500 +$
$+ 1{,}6367 \cdot 8\,000 =$ **110 494**;

$Z_1 = 110\,494$ t pirită;

$Z_2 = C_{21}Y_1 + C_{22}Y_2 + \ldots + C_{27}Y_7 = 0 \cdot 2000 + 2{,}8.50\,000 +$
$+ 2{,}8 \cdot 500 + 1{,}68 \cdot 8\,000 =$ **154 840**

$Z_2 = 154\,840$ t kolafosfat;

$Z_3 = C_{31}Y_1 + C_{32}Y_2 + \ldots + C_{37}Y_7 = 0.2000 + 0.50000 +$
$+ 0.500 + 0{,}75.8000 =$ **6 000**

$Z_3 = 6\,000$ t sodă calcinată

$Z_4 = C_{41}Y_1 + C_{42}Y_2 + \ldots + C_{47}Y_7 = 17{,}985.2\,000 +$
$+ 41{,}887.50\,000 + 95{,}389.500 + 369{,}8000 =$ **5 132 415**

$Z_4 = 5\,132\,415$ m_3 gaz metan

Determinarea consumului de forţe de muncă

Consumul de muncă exprimat în om-oră pe unitatea de produs a celor şapte secţii este:

$\beta_1 = 0{,}10$ om-oră/t; $\beta_2 = 0{,}003$ om-oră/kWh;

$\beta_3 = 0{,}006$ om-oră/m^3; $\beta_4 = 3{,}8$ om-oră/t;

$\beta_5 = 4{,}9$ om-oră/t; $\beta_6 = 6{,}5$ om-oră/t

$\beta_7 = 12{,}0$ om-oră/t.

Ca şi în cazul aprovizionării se va determina consumul de muncă în funcţie de *consumurile totale* de muncă şi de producţia livrată la terţi.

Consumul total de muncă pe uzină este:

$$U = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \ldots + \beta_7 X_7 \tag{25}$$

sau sub formă matricială:

$$U = DX \tag{26}$$

unde: $D = [\beta_1 \beta_2 \ldots \beta_7]$; $X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix}$

sau: $U = [\beta_1 \beta_2 \ldots \beta_7] \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix}$ (27)

Ţinînd seamă de ecuaţia matricială stabilită la determinarea producţiei:

$$X = B^{-1} \cdot Y$$

şi înlocuind în (25):

$$U = D \cdot B^{-1} \cdot Y$$

sau:

$$U = MY, \text{ unde } M = D \cdot B^{-1}$$

$$Y = \begin{bmatrix} X_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}; \quad M = [\beta_1 \beta_2 \ldots \beta_7] \cdot \begin{bmatrix} A_{11} A_{12} \ldots A_{17} \\ A_{21} A_{22} \ldots A_{27} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ A_{71} A_{72} \ldots A_{77} \end{bmatrix}$$

Făcînd produsul celor două matrice care dau pe M, rezultă:

$$M = [(\beta_1 A_{11} + \beta_2 A_{21} + \cdots + \beta_7 A_{71})$$
$$(\beta_1 A_{12} + \beta_2 A_{22} + \cdots + \beta_7 A_{72}) \cdots$$
$$(\beta_1 A_{17} + \beta_2 A_{27} + \cdots + \beta_7 A_{77})]$$

Notînd cu $m_1, m_2, \cdots, m_7$ elementele matricei M:

$$\begin{aligned} m_1 &= \beta_1 A_{11} + \beta_2 A_{21} + \cdots + \beta_7 A_{71} \\ m_2 &= \beta_1 A_{12} + \beta_2 A_{22} + \cdots + \beta_7 A_{72} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ m_7 &= \beta_1 A_{17} + \beta_2 A_{27} + \cdots + \beta_7 A_{77} \end{aligned} \tag{28}$$

rezultă ecuaţia:

$$[U] = [m_1 m_2 \cdots m_7] \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix} \tag{29}$$

care dă cantitatea de forţe de muncă, în funcţie de consumurile specifice de muncă şi de producţia livrată la terţi. Conform regulilor calculului matricial:

$$U = m_1 Y_1 + m_2 Y_2 + \cdots + m_7 Y_7 \tag{30}$$

Înainte de a trece la determinarea efectivă a consumurilor $m_1, m_2, \ldots, m_7$ în funcţie de $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_7$ şi de consumurile totale A_{ij} trebuie arătată interpretarea economică a elementelor m_j ($j = 1, 2, \ldots, 7$) din matricea M. Un astfel de element conţine atît consumul direct de muncă pentru producerea unei unităţi de produs în secţia j, cît şi partea de forţă de muncă care se transferă prin intermediul altor secţii legate tehnologic de secţia j.

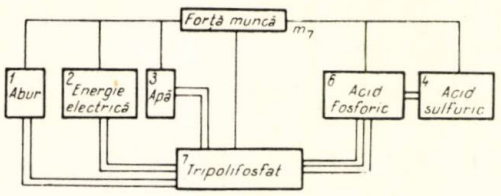


Fig. 3.

De exemplu, să considerăm forța de muncă specifică totală pentru producerea unei unități de produs din secția a 7-a. Pentru o tonă de tripolifosfat de sodiu consumul direct de forță de muncă este:

$$\beta_7 = 12\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t}}\right)$$

Pentru acest produs mai există următoarele consumuri totale:

$$A_{17} = 4{,}83735\left(\frac{\text{t abur}}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_1 = 0{,}10\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t abur}}\right)$$

$$A_{27} = 517{,}77\left(\frac{\text{kWh}}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_2 = 0{,}003\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{kWh}}\right)$$

$$A_{37} = 142{,}286\left(\frac{\text{m}^3}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_3 = 0{,}006\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{m}^3}\right)$$

$$A_{47} = 1{,}66165\left(\frac{\text{t acid sulfuric}}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_4 = 3{,}8\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t acid sulfuric}}\right)$$

$$A_{57} = 0, \quad \text{cu } \beta_5 = 1{,}9\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t superfosfat}}\right)$$

$$A_{67} = 0{,}6\left(\frac{\text{t acid fosforic}}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_6 = 6{,}5\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t acid fosforic}}\right)$$

$$A_{77} = 1\left(\frac{\text{t tripolifosfat}}{\text{t}}\right), \quad \text{cu } \beta_7 = 12\left(\frac{\text{om-oră}}{\text{t tripolifosfat}}\right)$$

Folosind relațiile (28):

$$m_7 = \beta_1 A_{17} + \beta_2 A_{27} + \cdots + \beta_7 A_{77} = 0{,}1 \cdot 4{,}83735 + 0{,}003 \cdot$$
$$\cdot 517{,}77 + 0{,}006 \cdot 142{,}286 + 3{,}8 \cdot 1{,}66165 + 0 \cdot 4{,}9 + 6{,}5 \cdot$$
$$\cdot 0{,}6 + 12{,}1 = 25{,}105 \text{ om-oră/t tripolifosfat}$$

În figura 3 este redată schema consumului total de muncă m_7.

Scheme asemănătoare se pot construi și pentru celelalte consumuri specifice totale de forțe de muncă.

Aplicînd relațiile (28) și pentru restul consumurilor m_j, avem:

$$m_1 = 0{,}1 \cdot 1{,}0434 + 0{,}003 \cdot 8{,}32 + 0{,}006 \cdot 1{,}36 + 3{,}8 \cdot 0{,}009 +$$
$$+ 4{,}9 \cdot 0 + 6{,}5 \cdot 0 + 12.0 = \mathbf{0{,}177754}$$

$$m_2 = 0{,}1 \cdot 005217 + 0{,}003 \cdot 1{,}0416 + 0{,}006 \cdot 0{,}0068 +$$
$$+ 3{,}8 \cdot 0{,}000045 + 4{,}9 \cdot 0 + 6{,}5 \cdot 0 + 12{,}0 = \mathbf{0{,}003778}$$

$$m_3 = 0{,}1 \cdot 0{,}00235 + 0{,}003 \cdot 0{,}46872 + 0{,}006 \cdot 1 + 3{,}8 \cdot 0{,}00002 +$$
$$+ 4{,}9 \cdot 0 + 6{,}5 \cdot 0 + 12 \cdot 0 = \mathbf{0{,}007717}$$

$$m_4 = 0{,}1 \cdot 0{,}51387 + 0{,}003 \cdot 102{,}6 + 0{,}006 \cdot 30{,}7 + 3{,}8 \cdot 1{,}0044 +$$
$$+ 4{,}9 \cdot 0 + 6{,}5 \cdot 0 + 12 \cdot 0 = \mathbf{4{,}360107}$$

$$m_5 = 0{,}1 \cdot 1{,}19678 + 0{,}003 \cdot 238{,}95 + 0{,}006 \cdot 63{,}61 +$$
$$+ 3{,}8 \cdot 1{,}91026 + 4{,}9 \cdot 1 + 6{,}5 \cdot 0 + 12 \cdot 0 = \mathbf{13{,}377176}$$

$$m_6 = 0{,}1 \cdot 2{,}7254 + 0{,}003 \cdot 464{,}14 + 0{,}006 \cdot 105{,}57 +$$
$$+ 3{,}8 . 2{,}723427 + 4{,}9\ 0 + 6{,}5 \cdot 1 + 12 \cdot 0 = \mathbf{19{,}14738}$$

$$m_7 = 0{,}1 \cdot 4{,}83735 + 0{,}003 \cdot 517{,}77 + 0{,}006 \cdot 142{,}286 +$$
$$+ 2{,}8 . 1{,}66165 + 4{,}9 \cdot 0 + 6{,}5 \cdot 0 + 12 \cdot 1 = \mathbf{25{,}105}$$

Înlocuind ecuația (29), respectiv (30):

$$U = [0{,}177754\ 0{,}003778\ 0{,}007717\ 4{,}360107\ 13{,}377176\ 19{,}14738\ 25{,}105] \cdot \begin{bmatrix} \overline{0} \\ 0 \\ 0 \\ 2\,000 \\ 50\,000 \\ 500 \\ 8\,000 \end{bmatrix}$$

$$U = 4{,}360107 \cdot 2\,000 + 13{,}377176 \cdot 50\,000 + 19{,}14738 \cdot 500 +$$
$$+ 25{,}105 \cdot 8\,000 = 887\,993 \text{ om-oră.}$$

Determinarea cheltuielilor de producție

Prețurile unitare de achiziție pentru materiile prime sînt următoarele:

Pirită 200 lei/t
Kolafosfat 400 lei/t
Sodă calcinată 670 lei/t
Gaz metan 0,20 lei/m³

Pentru forța de muncă cheltuielile specifice sînt 4 lei/om-oră.

Pe baza acestor costuri și a consumurilor specifice totale privind obiectele aprovizionării și consumul de forță de muncă, din matricele respective se formează matricele cu costurile specifice totale de aprovizionare cu materii prime și pentru forța de muncă.

Aceste matrice se obțin astfel:

Matricea costurilor specifice totale pentru materii prime se obține prin multiplicarea elementelor primei linii a matricei Δ cu 200, a liniei a II-a cu 400, a liniei a III-a cu 670 și a liniei a IV-a cu 0,20.

Se obține:

$$\Delta_c = \begin{bmatrix} 1{,}773 & 0 & 0{,}00394 & 197{,}866 & 376{,}32 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1\,120 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 7{,}3038 & 0{,}03652 & 0{,}01645 & 3{,}597 & 8{,}3774 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 536{,}512 & 327{,}34 \\ 1\,120 & 672 \\ 0 & 502{,}5 \\ 19{,}0778 & 73{,}86 \end{bmatrix}$$

Matricea costurilor specifice totale pentru forța de muncă se obține multiplicînd elementele matricei M cu 4.

Se obține: $(M_c = 4M)$

$$M_c = [0{,}711016\ \ 0{,}015112\ \ 0{,}030868\ \ 17{,}440428\ \ 53{,}508704$$
$$76{,}58952\ \ 100{,}420124]$$

Semnificația elementelor matricelor Δ_c și M_c este aceeași ca a celor din matricele Δ și M, dar transformate în expresie bănească.

Cheltuielile vor rezulta din următoarele ecuații matricial-vectoriale.

Pentru obiectele aprovizionării (V_1, V_2, V_3, V_4):

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1{,}773 & 0 & 0{,}00394 & 197{,}866 & 376{,}32 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1\,120 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 7{,}3038 & 0{,}3652 & 0{,}01645 & 3{,}597 & 8{,}3774 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 536{,}512 & 327{,}34 \\ 1\,120 & 672 \\ 0 & 502{,}5 \\ 19{,}0778 & 73{,}86 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\,000 \\ 50\,000 \\ 500 \\ 8\,000 \end{bmatrix}$$

$V_1 = 197{,}866 \cdot 2\,000 + 376{,}32 \cdot 50\,000 + 536{,}512 \cdot 500 + 327{,}34 \cdot 8\,000 = \mathbf{22\,097\,708}$

$V_1 = 22\,097\,708$ lei pentru pirită

$V_2 = 1\,120\ 50\,000 + 1\,120 \cdot 500 + 672 \cdot 8\,000 = \mathbf{61\,936\,000}$

$V_2 = 61\,936\,000$ lei pentru kolafosfat

$V_3 = 502{,}5.8\,000 = 4\,020\,000$ lei pentru sodă calcinată

$V_4 = 3{,}597 \cdot 2\,000 + 8{,}3774 \cdot 50\,000 + 19{,}0778 \cdot 500 + 73{,}86 \cdot 8\,000 = \mathbf{1\,026\,482}$

$V_4 = 1\,026\,482$ lei pentru gaz metan

Total aprovizionare : $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 89\,080\,190$ lei cu materii prime.

Pentru forța de muncă:

$$S = [0{,}711016\ \ 0{,}015112\ \ 0{,}030868\ \ 17{,}440428\ \ 53{,}508704\ \ 76{,}58952\ \ 100{,}420124] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\,000 \\ 50\,000 \\ 500 \\ 8\,000 \end{bmatrix}$$

$S = 17{,}440428 \cdot 2\,000 + 53{,}508704 \cdot 50\,000 + 76{,}58952 \cdot 500 + 100{,}420124 \cdot 8\,000 = 3\,551\,970$ lei pentru salarii.

Varianta de plan

Utilizarea metodei balanței legăturilor dintre ramuri la nivel de întreprindere asigură posibilitatea trecerii directe de la producția livrată a uzinei la indicatorii tehnico-economici ai secțiilor, fără a mai fi necesar calculul între secții. În acest mod se creează posibilitatea ca, în diferite variante de producție-marfă, să se determine direct rezultatele finale ale indicatorilor pe secții, fără efectuarea unor calcule succesive.

Se presupune o variantă de plan în care producția livrată ar fi:

$Y_4 = 1\,000$ t acid sulfuric;

$Y_5 = 55\,000$ t superfosfat;

$Y_6 = 1$ t acid fosforic;

$Y_7 = 9\,500$ t tripolifosfat.

Determinarea producției pe secții

Se aplică ecuația matricială de forma (14):

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11}\ A_{12} \ldots A_{17} \\ A_{21}\ A_{22} \ldots A_{27} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ A_{71}\ A_{72} \ldots A_{77} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

Ținînd seamă de valorile consumurilor totale A_{ij}, ecuația matricială corespunzătoare este:

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1{,}0434 & 0.005217 & 0{,}00235 & 0{,}51387 & 1{,}19678 \\ 8{,}32 & 1{,}0416 & 0{,}46872 & 102{,}6 & 238{,}95 \\ 1{,}36 & 0{,}0068 & 1 & 30{,}7 & 63{,}61 \\ 0{,}0090 & 0{,}000045 & 0{,}00002 & 1{,}0044 & 1{,}91026 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2{,}7254 & 4{,}83735 \\ 464{,}14 & 517{,}77 \\ 105{,}5596 & 142{,}286 \\ 2{,}723415 & 1{,}66615 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0{,}6 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1\,000 \\ 55\,000 \\ 0 \\ 9\,500 \end{bmatrix}$$

Din această ecuație rezultă, conform regulilor calculului matricial:

$X_1 = 0{,}51387 \cdot 1\,000 + 1{,}19678 \cdot 55\,000 + 4{,}83735 \cdot 9\,500 = \mathbf{112\,292}$;

$X_1 = 112\,292$ t abur;

$X_2 = 102{,}6 \cdot 1\,000 + 238{,}95 \cdot 55\,000 + 517{,}77 \cdot 9\,500 = \mathbf{18\,163\,915}$;

$X_2 = 18\,163\,915$ kWh;

$X_3 = 30{,}7 \cdot 1\,000 + 63{,}61 \cdot 55\,000 + 142{,}286 \cdot 9\,500 = \mathbf{4\,880\,967}$;

$X_3 = 4\,880\,967$ m³ apă;

$X_4 = 1{,}044 \cdot 1\,000 + 1{,}91026 \cdot 55\,000 + 1{,}66615 \cdot 9\,500 = \mathbf{121\,897}$;

$X_4 = 121\,897$ t acid sulfuric;

$X_5 = 0.1\,000 + 1.55\,000 + 0.9\,500 = \mathbf{55\,000}$;

$X_5 = 55\,000$ t superfosfat;

$X_6 = 0.1\,000 + 0.55\,000 + 0{,}6.9\,500 = \mathbf{5\,700}$;

$X_6 = 5\,700$ t acid fosforic;

$X_7 = 0.1\,000 + 0.55\,000 + 1.9\,500 = \mathbf{9\,500}$;

$X_7 = 9\,500$ t tripolifosfat de sodiu.

Determinarea obiectelor de aprovizionat

Se folosește ecuația matricială de forma (23):

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}\ C_{12} \ldots C_{17} \\ C_{21}\ C_{22} \ldots C_{27} \\ C_{31}\ C_{32}\ \ C_{37} \\ C_{41}\ C_{42}\ \ C_{47} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

Ținînd seamă de valorile consumurilor specifice totale C_{ik} ecuația matricială corespunzătoare este:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}008865 & 0 & 0{,}0000197 & 0{,}98933 & 1{,}8816 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2{,}8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 36{,}519 & 0{,}1826 & 0{,}08225 & 17{,}985 & 41{,}887 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2{,}68256 & 1{,}6367 \\ 2{,}8 & 1{,}68 \\ 0 & 0{,}75 \\ 95{,}389 & 369{,}3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1\,000 \\ 55\,000 \\ 0 \\ 9\,500 \end{bmatrix}$$

Rezolvînd rezultă:

$Z_1 = 0{,}98933 \cdot 1\,000 + 1{,}8816 \cdot 55\,000 + 1{,}6367 \cdot 9\,500 = \mathbf{120\,026}$;

$Z_1 = 120\,026$ t pirită;

$Z_2 = 0.1\,000 + 2{,}8 \cdot 50\,000 + 1{,}68 \cdot 9\,500 = \mathbf{169\,960}$;

$Z_2 = 169\,960$ t kolafosfat;

$Z_3 = 0.1\,000 + 0.55\,000 + 0{,}75 \cdot 9\,500 = \mathbf{7\,125}$;

$Z_3 = 7\,125$ t sodă calcinată;

$Z_4 = 17{,}985 \cdot 1\,000 + 41{,}887 \cdot 55\,000 + 369{,}3 \cdot 9\,500 = \mathbf{5\,830\,120}$;

$Z_4 = 5\,830\,120$ m³ gaz metan.

Determinarea consumului de forță de muncă

Se folosește ecuația matricială de forma (29):

$$[U] = [m_1, m_2 \ldots, m_7] \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

Ținînd seamă de valorile consumurilor specifice totale m_j pentru forța de muncă, ecuația matricială corespunzătoare este:

$$[U] = [0{,}177754 \quad 0{,}003778 \quad 0{,}007717 \quad 4{,}360107 \quad 13{,}377176 \quad 19{,}19738 \quad 25{,}105] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1\,000 \\ 55\,000 \\ 0 \\ 9\,500 \end{bmatrix}$$

Rezultă:

$U = 4{,}360107 \cdot 1\,000 + 13{,}377176 \cdot 55000 + 25{,}105 \cdot 9\,500 = \mathbf{958\,604}$

$U = 958\,604$ om-oră

Determinarea cheltuielilor de producție

— *Pentru obiectele aprovizionării*

Se aplică ecuația matricială de forma:

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = \Delta_c \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

unde Δ_c este matricea costurilor specifice totale pe unitatea de produs, pentru aprovizionare.

Ținînd seamă de valorile elementelor acestei matrice determinate la varianta inițială, ecuația matricială corespunzătoare este:

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1{,}773 & 0 & 0{,}00394 & 197{,}866 & 376{,}32 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1\,120 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 7{,}3038 & 0{,}03652 & 0{,}01645 & 3{,}597 & 8{,}3774 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 536{,}512 & 327{,}34 \\ 1\,120 & 672 \\ 0 & 502{,}5 \\ 19{,}0778 & 73{,}86 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1\,000 \\ 55\,000 \\ 0 \\ 9\,500 \end{bmatrix}$$

Rezolvînd rezultă:

$V_1 = 197{,}866 \cdot 1\,000 + 376{,}32 \cdot 55\,000 + 327{,}34 \cdot 9\,500 =$

$= \mathbf{24\,005\,196}$;

$V_1 = 24\,005\,196$ lei pentru pirită;

$V_2 = 0.1\,000 + 1\,120 \cdot 55\,000 + 672 \cdot 9\,500 = \mathbf{67\,984\,000}$;

$V_2 = 67\,984\,000$ lei pentru kolafosfat;

$V_3 = 0.1\,000 + 0.55\,000 + 502{,}5 \cdot 9\,500 = \mathbf{4\,773\,750}$;

$V_3 = 4\,773\,750$ lei pentru sodă calcinată;

$V_4 = 3{,}597 \cdot 1\,000 + 8{,}3774 \cdot 55\,000 + 73{,}86 \cdot 9\,500 = \mathbf{1\,166\,024}$;

$V_4 = 1\,166\,024$ lei pentru gaz metan.

Total cheltuieli pentru aprovizionare cu materii prime:

$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = \mathbf{97\,928\,970}$ **lei.**

— *Pentru salarii*

Se aplică ecuația matricială de forma:

$$[S] = M_c \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_7 \end{bmatrix}$$

unde M_c este matricea costurilor specifice totale pe unitatea de produs, pentru salarizare.

Ținînd seamă de valorile elementelor matricei M_c determinate la varianta inițială, ecuația matricială corespunzătoare este:

$$[S] = [0{,}711016 \quad 0{,}015112 \quad 0{,}030868 \quad 17{,}440428 \quad 53{,}508704 \quad 76{,}58952 \quad 100{,}420] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1\,000 \\ 55\,000 \\ 0 \\ 9\,500 \end{bmatrix}$$

Rezolvînd rezultă:

$S = 17{,}440428 \cdot 1\,000 + 53{,}508704 \cdot 55\,000 + 100{,}420 \cdot 9\,500 =$

$= \mathbf{3\,914\,410}$

$S = 3\,914\,410$ lei pentru salarii.

Precizări asupra avantajelor pe care le prezintă utilizarea matricelor inverse în determinarea volumurilor de producție, a cantităților de aprovizionat, a forței de muncă și a cheltuielilor de producție

Folosirea matricelor inverse (metoda balanței legăturilor dintre ramuri) prezintă următoarele avantaje:

1. Prin utilizarea consumurilor specifice totale care conțin atît consumurile directe ale unei secții *i* sau ale unei materii prime *i* pentru o secție *j*, cît și consumurile care se fac pentru alte secții care, la rîndul lor, transferă secției *j* acest consum prin produsul propriu care face transferul, se pot determina: producția secțiilor, cantitățile de aprovizionat, forța de muncă și cheltuielile de producție, *în funcție numai de producția livrată la terți.*

Aceasta simplifică mult calculele în special atunci cînd sortimentele livrate sînt puține.

2. Se utilizează un model matematic unic pentru toate secțiunile de plan.

3. Se asigură posibilitatea trecerii directe de la producția livrată la indicatorii tehnico-economici ai secțiilor, fără a mai fi necesar calculul între secții.

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE

1. *Producția*

Nr. crt.	Secția	Varianta	x_{ij} ($i = 1, 2, \ldots 7$; $j = 4, 5, 6, 7$)				X_i ($i = 1,2,\ldots,7$)	Y_j $j = 4, 5, 6, 7$
			4	5	6	7		
1	Abur, t	I	1 027,7	59 839,0	1 362,7	38 698,0	100 927	0
		II	514,0	65 823,0	0	45 955	112 292	0
2	Energie electrică, kWh	I	205 200	11 947 500	23 070	4 142 160	16 526 930	0
		II	102 600	13 142 500	0	4 918 815	18 163 915	0
3	Apă industrială, m³	I	61 400	3 180 500	52 785	1 138 285	4 432 970	0
		II	30 700	3 498 550	0	1 351 717	4 880 967	0
4	Acid sulfuric, t	I	2 008,0	95 513,0	1 361,7	13 329,2	112 213	2 000
		II	1 005,0	105 064	0	15 828,0	121 897	1 000
5	Superfosfat, t	I	0	50 000	0	0	50 000	50 000
		II	0	55 000	0	0	55 000	55 000
6	Acid fosforic, t	I	0	0	500	4 800	5 300	500
		II	0	0	0	5 700	5 700	0
7	Tripolifosfat de sodiu, t	I	0	0	0	8 000	8 000	8 000
		II	0	0	0	9 500	9 500	9 500

2. *Aprovizionarea*

Nr. crt.	Materia primă	Varianta	Secția				Z_i, t ($i = 1, 2, 3, 4$)	V_i, lei ($i = 1, 2, 3, 4$)
			4	5	6	7		
1	Pirită, t	I	1 978,7	94 080	1 341,3	13 093,6	110 494	22 097 708
		II	989,3	103 488,0	0	15 548,7	120 026	24 005 196
2	Kolafosfat, t	I	0	140 000	1 400	13 440	154 840	61 936 000
		II	0	154 000	0	15 960	169 960	67 984 000
3	Sodă calcinată, t	I	0	0	0	6 000	6 000	4 020 000
		II	0	0	0	7 125	7 125	4 773 750
4	Gaz metan, m³	I	35 970	2 094 350	47 695	2 954 400	5 132 415	1 026 483
		II	17 985	2 303 785	0	3 508 350	5 830 120	1 166 024

3. *Forța de muncă și salarii*

Nr. crt.		Varianta	Secția				U om-oră	S salarii, lei
			4	5	6	7		
1	Muncă și salarii	I	8 740	668 859	9 574	200 843	877 933	3 551 970
		II	4 360	715 745	0	238 499	958 604	3 914 410

4. O dată stabilite consumurile specifice totale se creează posibilitatea ca, în diferite variante de plan sau în cazul modificării planului privind producția livrată la terți, să se treacă direct la stabilirea producției secțiilor, a aprovizionării, a forței de muncă și a cheltuielilor de producție, fără efectuarea unor calcule succesive.

5. Posibilitățile de erori sînt mai reduse, volumul calculelor fiind mai mic.

6. Se creează posibilitatea ca, pe economia națională, să se stabilească balanțele între ramuri în mod științific, pornind de la rezultatele pe întreprinderi, ceea ce ar fi aproape imposibil fără utilizarea consumurilor specifice totale, respectiv a metodei matricelor inverse.

În tabela 2 sînt redate rezultatele obținute, luîndu-se ca secții beneficiare secțiile cu producție livrată la terți, în funcție de care s-au făcut calculele.

Bibiliografie

[1] Mihoc, Gh. și Ionescu, M. H, Bazele matematice ale programării liniare. Ed. științifică, 1965.

[2] Mihu, C., Nădejde, I. și Altăr, M. Aplicații ale programării liniare în economie, Ed. științifică, 1965.

[3] Fedorovici, M. M. și Razumova, V. I. În: J. Vses Him. Ob-va im. D. I. Mendeleeva, nr. 1, 1964, p. 24–34.

R. Popescu şi P. Tomi

Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a unor derivaţi cloruraţi din seria C_1-C_3

Analiza derivaţilor cloruraţi proveniţi de la diverse procese tehnologice de clorurare a hidrocarburilor inferioare constituie o problemă destul de dificilă din cauza complexităţii acestor amestecuri, care cuprind o gamă largă de compuşi, începînd cu hidrocarburile nereacţionate şi terminînd cu compuşi policloruraţi cu temperaturi de fierbere ridicate. Din acest motiv, o serie de cercetători au căutat să rezolve diverse probleme în acest domeniu al analizei cromatografice lucrînd fie pe fracţiuni mai înguste rezultate din distilarea amestecului brut de reacţie, fie folosind amestecuri sintetice. Singliar şi colaboratorii [1] au executat analiza a 17 compuşi din seria C_3 folosind două coloane: una umplută cu pămînt de infuzorii impregnat cu 16,7% trifenilfosfat, şi a doua umplută cu acelaşi suport impregnat cu 20% polietilenglicol. În ambele cazuri lungimea coloanei a fost de 2 m, iar diametrul interior de 6 mm. S-a lucrat la temperaturi variind între 70 şi 100°C. Nu au putut fi separate însă perechile *cis*-1-clorpropenă — clorură de izopropil, *trans*-1,2-diclorpropenă — 1,1-diclorpropenă şi *cis*-1,2-diclorpropenă — 2,3-diclorpropenă, din cauza temperaturilor de fierbere apropiate.

Kanadzawa [2], Hannon şi colaboratorii [6] şi Kambayashi cu colaboratorii [7] au executat analize pe amestecuri de diclorpropene şi diclorpropani (circa 12 compuşi) din amestecul DD, folosind diferite coloane cromatografice (dioctilftalat-tricrezilfosfat şi PEG la 100°C, în cazul primului, sau diizodecilftalat şi carbowas 20 M la 120 şi 125°C, în cazul celui de-al doilea) sau separînd pe o coloană preparativă amestecul de reacţie în 10 fracţiuni şi analizînd fiecare fracţiune cu ajutorul spectrometriei de rezonanţă magnetică nucleară sau absorbţie în intraroşu, cum a fost cazul celui de-al treilea autor.

Tot cu ajutorul unei coloane conţinînd diizodecilftalat, Pichler şi Levy [8] au determinat datele de reţinere pentru opt clorbutani, operînd coloana la 100°C.

Nisimura şi Isidzyca [10] au pus la punct o metodă analitică cromatografică a produselor clorurate al propanului şi propenei, la 70°C pe o coloană de 5 m, cu diametrul interior de 4,5 mm, folosind ca fază staţionară un amestec de doi moli polimer cu masă moleculară 2 000 (50% oxid de etilenă +50% oxid de propilenă) şi 1 mol de toluendiizocianat impregnat pe cărămidă refractară.

Alţi autori, ca Malinowska [4] şi Virin [5] au analizat diverse amestecuri de produse clorurate conţinînd şase sau şapte componente cu structuri destul de variate, folosind ca faze staţionare Silicon Elastomer E 301, la o temperatură de 130°C, sau tricrezilfosfat la 70°C.

Autorii prezentei lucrări au încercat separarea unei serii de compuşi cloruraţi C_1—C_3 din diverse produse de reacţie, folosind ca fază staţionară polară dibenzoatul de trietilenglicol [11]. Componentele din amestec au avut temperaturi de fierbere cuprinse în intervalul —50 şi +121°C.

Partea experimentală

Pentru separarea amestecului arătat s-a folosit un aparat cromatografic Beckman tip GC 2 A cu celulă de conductibilitate termică. Lungimea coloanei

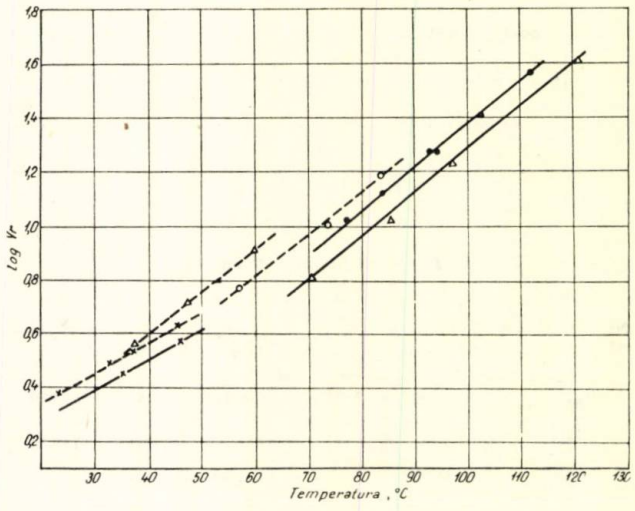


Fig. 1. Reprezentarea grafică a log V_R funcţie de T_f pentru componentele incluse în tabela 1.

—×— derivaţi monocloruraţi C_3 saturaţi; — —×— — derivaţi monocloruraţi C_3 nesaturaţi; — —Δ— — derivaţi dicloruraţi C_3 nesaturaţi; O — derivaţi dicloruraţi C_3 saturaţi; ● — derivaţi dicloruraţi C_3 nesaturaţi; Δ — derivaţi dicloruraţi C_3 saturaţi.

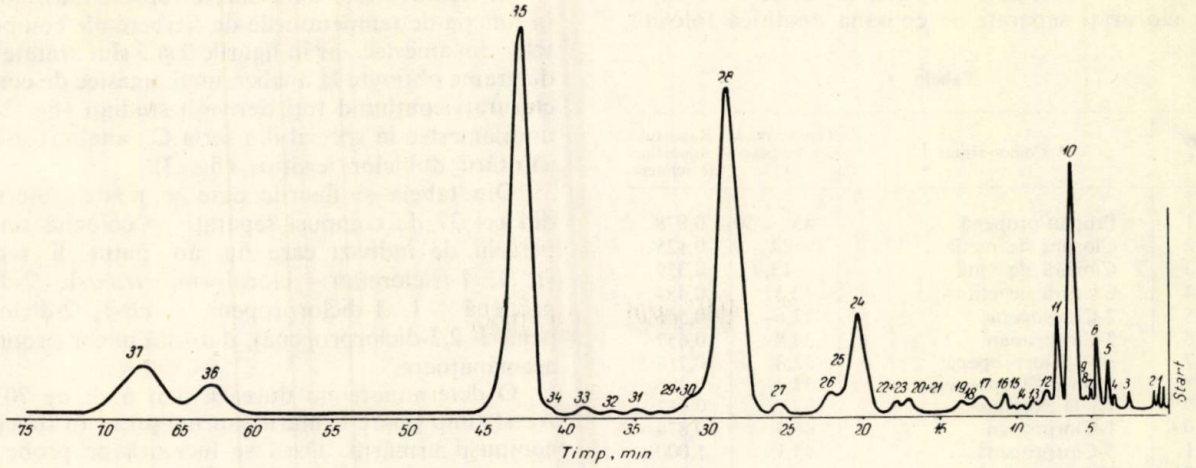


Fig. 2. Diagrama obţinută la analiza unui amestec global. Numerele indicate în figură corespund acelora din tabela 1.

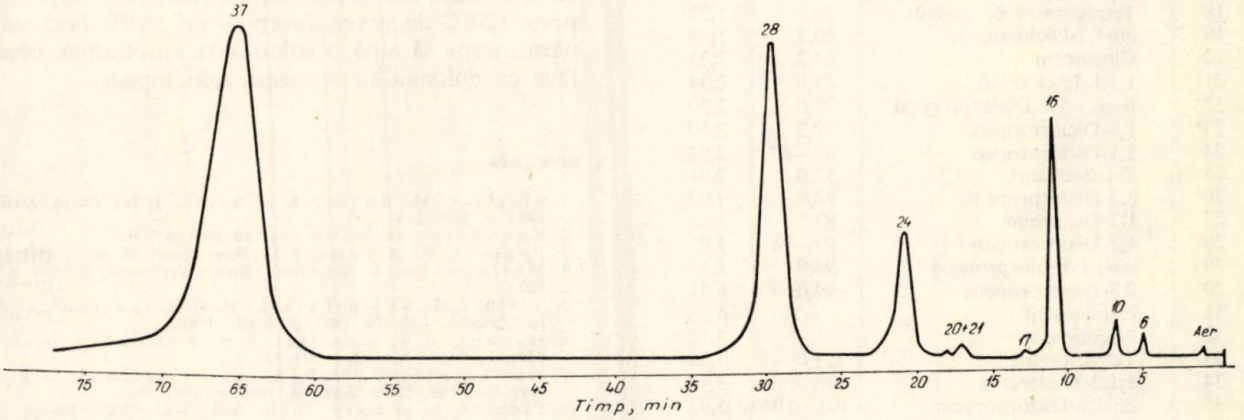


Fig. 3. Diagrama obţinută la analiza unui produs de clorurare după saturarea dublelor legături.

cromatografice a fost de 5 m, executată din tub de cupru cu diametrul interior de 6 mm. Ca umplutură s-a folosit kieselgur cu granulaţie 0,2—0,3 mm, impregnat cu 20% dibenzoat de trietilenglicol, iar ca gaz purtător — hidrogen sau azot, cu debit de 3,6 l/h. Această coloană a fost operată la temperatura de 70°C.

Probele de analizat au fost în prealabil distilate pe o coloană cu circa 15 talere teoretice pînă la temperatura de 120°C, pentru a îndepărta din amestec produsele prea grele şi care la temperatura de lucru ar putea rămîne pe coloană sau ar putea lungi foarte mult timpul de analiză.

În vederea obţinerii etaloanelor s-au folosit mai multe metode, şi anume:

1. Distilarea pe coloane de fracţionare avînd 15—20 talere teoretice în vederea obţinerii unor fracţiuni cît mai înguste care să cuprindă un număr mic de componente.

2. Separarea cu ajutorul unui cromatograf Beckman preparativ a componentelor fie din fracţiunile obţinute prin distilare, fie din amestecul brut. Coloana folosită a fost din oţel inoxidabil cu lungimea de 8 m şi diametrul interior de 20 mm, folosindu-se ca umplutură celit, cu granulaţia 0,2—0,4 mm, impregnat cu 30% carbowax 6000. Temperatura de lucru a fost de maximum 170°C, în funcţie de produsul prelucrat.

3. Îndepărtarea pe cale chimică a substanţelor nesaturate şi separarea ulterioară a substanţelor saturate cu ajutorul cromatografiei preparative.

În acest mod au putut fi separate din amestecuri 14 componente. Restul au fost identificate cu ajutorul unor produse comerciale (14 componente) sau au fost determinate teoretic din curba care reprezintă volumele de reţinere în funcţie de temperaturile de fierbere ale componentelor respective.

Au fost găsite încă patru componente care nu au putut fi identificate, neputînd fi colectate deoarece se găseau în cantităţi extrem de mici în amestecurile studiate.

Puritatea compuşilor separaţi prin cromatografie preparativă a fost verificată cu ajutorul cromatografiei analitice, iar identificarea lor s-a făcut cu ajutorul spectrelor în infraroşu, care au fost confruntate cu acelea comunicate de către B o l l e t e r într-una din lucrările sale [9]. De asemenea, acolo unde cantităţile separate au permis, s-a făcut analiza elementară, determinîndu-se raportul C:H:Cl.

În tabela 1 sînt date volumele de reținere a compușilor clorurați separați pe coloana analitică folosită.

Tabela 1

Nr. crt.	Componenta	Temperatura de fierbere, °C	Raportul volumelor de reținere
1	Propan-propenă	—45 —50	0,078
2	Clorură de metil	—24	0,125
3	Clorură de vinil	—13,9	0,359
4	Clorură de etil	12,3	0,484
5	2-Clorpopenă	22,6	0,546
6	2-Clorpropan	34,8	0,657
7	*cis*-1-Clorpropenă	32,8	0,718
8	*trans*-1-Clorpropenă	37,4	0,785
9*	1,1-Dicloretenă	37,0	0,812
10	1-Clorpropan	46,5	0,874
11	3-Clorpropenă	45,1	1,000
12	Necunoscut	—	1,108
13	*trans*-1,2-Dicloretenă	47,7	1,25
14*	1,1-Dicloretan	57,1	1,34
15	Diclormetan	40,2	1,40
16	2,2-Diclorpropan	69,7	1,48
17	Necunoscut	—	1,69
18	Tetraclorură de carbon	76,7	1,77
19	*cis*-1,2-Dicloretenă	60,3	1,88
20	Cloroform	61,2	2,34
21	1,1,1-Tricloretan	74,0	2,34
22*	*trans*—1,2-Diclorpropenă	77,0	2,50
23*	1,1-Diclorpropenă	77,2	2,50
24	1,1-Diclorpropan	85—87	2,84
25	Tricloretilenă	73,0	2,97
26*	3,3-Diclorpropenă	84,0	3,07
27	1,2-Dicloretan	83,7	3,57
28	1,2-Diclorpropan	97—98	4,06
29	*cis*-1,2-Diclorpropenă	93,0	4,41
30	2,3-Diclorpropenă	94,0	4,41
31	Necunoscut	—	4,88
32	Necunoscut	—	5,13
33	Tetracloretilenă	121,0	5,37
34	1,1,2-Tricloretan	113,3	5,73
35	*cis*-1,3-Diclorpropenă	103—104	5,93
36	*trans*-1,3-Diclorpropenă	112,0	8,86
37	1,3-Diclorpropan	120,4	9,42

* Componente determinate prin interpolare.

Notă. Volumul de reținere al clorurii de alil (3-clorpropenă) a fost de 427,2 ml.

În figura 1 este dată curba reprezentării log V_R în funcție de temperaturile de fierbere ale componentelor din amestec, iar în figurile 2 și 3 sînt arătate două diagrame obținute la analiza unui amestec de compuși clorurați conținînd toți derivații studiați (fig. 2) și a unui amestec în special din seria C_3, analizat în urma saturării dublelor legături (fig. 3).

Din tabela și figurile date se poate observa că din cei 37 de compuși separați pe coloană sînt trei perechi de indivizi care nu au putut fi separați (1, 1, 1-tricloretan + cloroform, *trans*-1, 2-diclorpropenă + 1, 1-diclorpropenă și *cis*-1, 2-diclorpropenă + 2,3-diclorpropenă), datorită uneor proprietăți asemănătoare.

O determinare nu durează mai mult de 70 min. Acest timp poate fi mărit sau micșorat, în funcție de compușii urmăriți. Dacă se lucrează pe probe fracționate care nu cuprind decît produse ușoare, se poate lucra chiar la temperatura camerei [3]. Pentru fracțiuni mai grele se poate lucra la temperaturi mai înalte (100—120°C) cînd durata unei analize scade pînă la circa 40 min. Nu se recomandă ridicarea temperaturii peste 120°C deoarece, începînd cu 130°C faza staționară începe să aibă o volatilitate apreciabilă, ceea ce face ca coloana să se uzeze mai repede.

Bibliografie

1. Singliar, M. Bobak, A. și Brida, J. În: Chem. Zvesti, **3**, 1960, p. 209—214.
2. Kanadzava, D. În: Jap. Anal. **10**, 1961, p 760.
3. Popescu, R. și Tomi, P. În: Rev. Chim., **13** nr. 1, 1965, p. 40.
4. Malinowska, K În: Chem. Anal (Warszawa), **9**, 1964, p. 585-588
5. Virin, L. I., Buşinskaia, L. M. şi Giagasranian, R. V. În: Zavodsk. Lab. **29**, 1963, p. 1 301—1 302.
6. Hannon, C. I., Angelini, J. şi Wolford, R. În: J. Gas. Chromat. **1**, nr. 7, 1963, p. 27—32.
7. Kambayashi, U., Nukada, K. şi Tomita, H. În: J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect. **66**, 1963, p. 198—205.
8. Pichler, A. şi Levy, G. În: Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 1 802—1 805.
9. Bolleter, W. T. În: Appl. Spectroscopy, **18**, nr. 3, 1964, p. 72—78.
10. Nisimura, A. şi Isidzyca, I. În: J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Soc. **64**, nr. 5, 1961, p. 780—783.
11. Pop, A. şi Dumitrescu, P. În: Rev. Chim. (Acad. Rep. Soc. de Roumanie) (sub tipar).

Institutul Petrochim—Ploiești

PROTECȚIA muncii

Determinarea gaz-cromatografică a 3,4-benzpirenului și 1,2,5,6-dibenzantracenului, substanțe cancerigene din aer la fabricarea negrului de fum

A. Ștefănescu și Ligia Stănescu*

În cadrul cercetării privind hidrocarburile aromatice polinucleare din aer, ca noxe la fabricarea negrului de fum (procedeul «tambur»), în lucrarea anterioară [6] s-a arătat riscul expunerii la antracen și s-a prezentat o metodologie actuală de determinare a antracenului din aer. Din concluziile lucrării s-a putut reține că antracenul pur și un anumit număr de alchilderivați, nu sînt considerați de literatura de specialitate ca hidrocarburi cancerigene.

Formele de cancer profesional citate de literatura de specialitate străină în industriile care folosesc uleiuri de antracen se atribuie contactului organismului uman cu unele hidrocarburi aromatice polinucleare condensate (3,4-benzpiren, 1,2,5,6-dibenzantracen etc.), care există ca impurități în aceste uleiuri.

Ca și celelalte hidrocarburi polinucleare conținute în uleiul de antracen, BP și DBA** iau naștere prin piroliza hidrocarburilor olefinice, proces care are loc la nivelul pereților fierbinți (850°C) ai retortelor de distilare a gudroanelor cărbunilor de pămînt.

3,4-Benzpirenul și 1,2,5,6-dibenzantracenul, noxe la fabricarea negrului de fum

În procesul tehnologic de obținere a negrului de fum după procedeul «tambur» (lampblack), materiile prime: gazul metan și uleiul brut de antracen sînt amestecate intim, în fază gazoasă, în carburatoare. Amestecul gazos, denumit și amestec de lucru, este condus apoi prin tubulaturi încălzite în sobele de ardere (mașini tambur).

Atît la operația de descărcare a uleiului brut de antracen din cisterne — prin contact direct cu pielea — cît mai ales în timpul carburării — prin inhalarea sub formă de vapori a hidrocarburilor scăpate din instalație — persoanele care lucrează la negru de fum (tambur) sînt expuse, într-un grad mai mic sau mai mare, la acțiunea toxică a hidrocarburilor aromatice polinucleare conținute în uleiul brut de antracen, printre care s-au detectat și determinat cantitativ: BP și DBA, considerate substanțe cancerigene.

Pe lîngă aportul în aceste hidrocarburi adus de materia primă (uleiul brut de antracen), în timpul producerii negrului de fum în mașinile-tambur (ca rezultat al aplicării simultane a reacțiilor de ardere, a reacțiilor de piroliză, cu disocierea și condensarea hidrocarburilor sub efectul temperaturii ridicate la care acestea ajung în flacără) se formează, de asemenea, BP și DBA.

Cercetările efectuate au arătat că o parte din cantitatea totală a acestor hidrocarburi cancerigene se distruge prin combustie, o parte importantă rămîne «legată» (adsorbită) de particulele de negru de fum, iar o parte scapă din interiorul mașinilor-tambur, în stare liberă, în aerul înconjurător, producînd noxa respectivă.

Potențialul cancerigen al BP și DBA a fost dovedit prin numeroase experimente pe animale și, întrucît pentru această categorie de substanțe nu există o limită de siguranță — concentrația maximă admisibilă, după unii autori [2] trebuind să fie stabilită la zero —, s-a impus necesitatea elaborării unei metodologii pentru recoltarea și determinarea acestora din aer.

Determinarea 3,4-benzpirenului și 1,2,5,6-dibenzantracenului din aer la fabricarea negrului de fum

1. *Recoltarea probelor.* Criteriile care s-au avut în vedere la recoltarea antracenului din aer au rămas valabile și pentru BP și DBA.

Recoltarea probelor s-a făcut prin aspirație și adsorbție pe cărbune activ — liber de BP și DBA — a unor volume determinate de aer.

Deși punctele de fierbere ale hidrocarburilor aromatice polinucleare sînt, în general, peste 200°C și la temperatura mediului uzinal (35—40°C) ar trebui să se găsească sub formă de aerosoli solizi, capabili să fie reținuți pe membrane filtrante, datorită dispersiei foarte fine a acestor aerosoli în aer, cît și proprietății unor hidrocarburi aromatice policiclice de a sublima, trecînd parțial în starea de vapori, s-au observat scăpări prin filtre. Același lucru l-au observat și alți autori [4]. Pentru acest motiv s-a adoptat sistemul de recoltare prin adsorbție.

Adsorberele avînd forma din figura 1 au fost confecționate din sticlă termorezistentă și umplute, fiecare, cu cîte 45 g cărbune activ, brichetat — granulație fină — (produs de firma

* Institutul de igienă — Cluj; Institutul de cercetări chimice — București.

** BP = 3,4-benzpiren; DBA = 1,200,5,6-dibenzantracen.

VEB Laborchemie — Apolda) şi 11 g silicagel cu indicator de umiditate. Silicagelul a fost introdus la ieşirea din adsorber pentru a reţine apa (adsorbită din aer o dată cu hidrocarburile) în timpul extracţiei cu benzen.

Înainte de recoltare, adsorberele au fost supuse extracţiei cu benzen cald, pentru eliberarea cărbunelui activ de eventualele hidrocarburi (BP şi DBA), iar după recuperarea benzenului au fost activate prin încălzire în cuptor tubular [6], la 120°C, sub curent de azot, pînă la schimbarea culorii indicatorului de pe silicagel.

Pentru stabilirea capacităţii de reţinere a adsorberelor (volumului de aer recoltat) s-a determinat la unul dintre ele — prin cîntăriri succesive la balanţa analitică — activitatea dinamică în condiţiile de recoltare respective.

Recoltarea s-a făcut cu o viteză de aspiraţie de 2 l/min. Pentru mărirea eficacităţii adsorbţiei, dată fiind temperatura ridicată din jurul sobelor de ardere (40°C), adsorberele au fost răcite în timpul recoltării.

Instalaţia de recoltare a mai cuprins un contor uscat pentru măsurarea volumului de aer aspirat şi o sursă de aspiraţie (pompă de vid cu ventil reglabil).

Întrucît procesul de fabricaţie a negrului de fum este un proces continuu şi recoltarea a fost continuă, cuprinzînd cel puţin un schimb de producţie (6 ore). În acest scop s-au schimbat adsorberele la fiecare 100 l aer recoltat.

2. Desorbţia. Desorbţia hidrocarburilor aromatice polinucleare s-a făcut prin extracţie cu benzen într-un extractor continuu de construcţie specială (fig. 1). Aparatul a fost conceput astfel încît să satisfacă următoarele condiţii:

— extracţie directă în adsorber;

— randamentul extracţiei ridicat;

— posibilitate de realizare practică;

— manevrabilitate uşoară.

Extracţia directă în adsorbere are avantajul că exclude pierderile analitice, iar pe de altă parte lasă tuburile gata încărcate pentru recoltările următoare. După extracţie, s-a recuperat benzenul din adsorbere prin încălzirea acestora în cuptorul tubular, sub curent de azot, şi, totodată, s-a făcut activarea lor prin ridicarea temperaturii cuptorului la 120°C. La scoaterea din cuptor, adsorberele sînt astfel gata pregătite pentru o nouă recoltare.

În ceea ce priveşte randamentul extracţiei, datorită unei reduceri la minimum a volumului de benzen circulant şi a încălzirii tubului de aducţie a vaporilor, s-a realizat o sifonare la 4 min. Extracţia unei probe a durat 160 min, respectiv 40 de sifonări. Încălzirea s-a făcut pe baia de nisip.

Introducerea adsorberelor în aparat s-a făcut în poziţie orizontală. După stabilirea racordului, aparatul se aduce în poziţie verticală. Garnitura de PVC sau polietilenă (tub) înmuiată de căldură şi sub propria greutate a adsorberului realizează etanşeitatea racordului şi funcţionarea sifonului principal *4*. Un sifon — valvă *10* lasă să treacă în balon cantitatea mică de benzen condensat pe pereţii extractorului, oprind în acelaşi timp vaporii de benzen să pătrundă în extractor pe la partea inferioară.

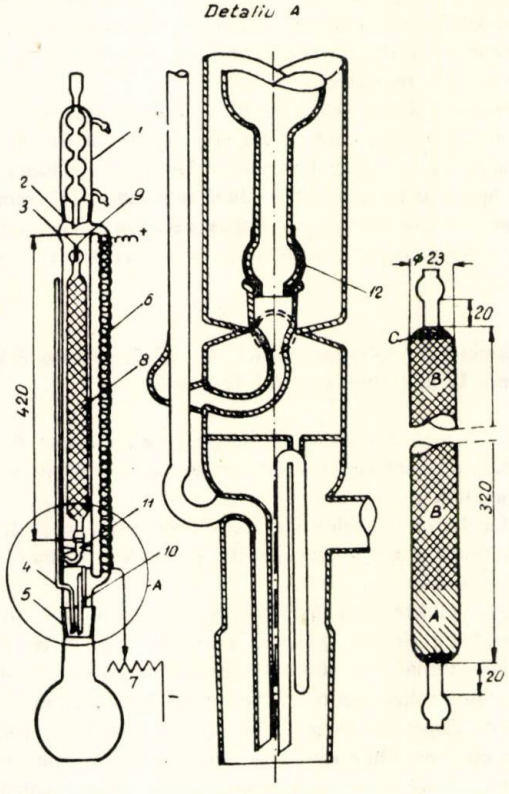


Fig. 1. Aparatul de extracţie:

1 — refrigerent cu bule; *2* — şlif normal; *3* — corpul extractorului; *4* — sifon principal; *5* — balon cu şlif normal; *6* — tub lateral cu încălzire electrică; *7* — rezistenţă variabilă; *8* — adsorber; *9* — pîlnie de sticlă; *10* — sifon-valvă; *11* — racord articulat; *12* — tub PVC; *A* — silicagel; *B* — cărbune activ; *C* — vată de sticlă.

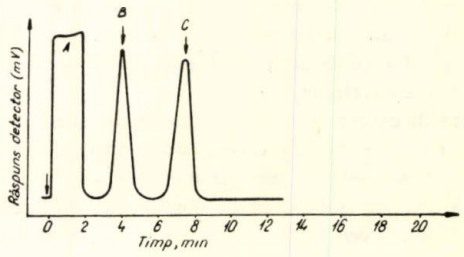


Fig. 2. Cromatograma substanţelor-etalon:
A — dizolvant (benzen); *B* — 3,4-benzpiren; *C* — 1,2,5,6-dibenzantracen.

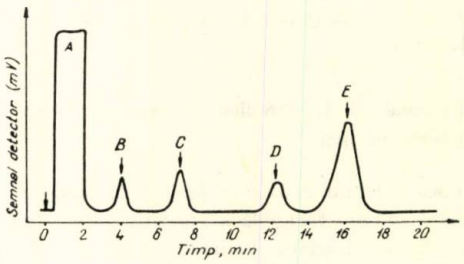


Fig. 3:
B — 3,4-benzpiren; *C* — 1,2,5,6-dibenzantracen.

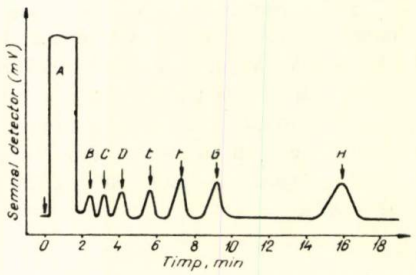


Fig. 4:
D — 3,4-benzpiren; *F* — 1,2,5,6-dibenzantracen.

3. Pregătirea probelor pentru analiză. Extractul a fost concentrat pe baie de apă (sub atmosferă protectoare de azot şi la o depresiune de 100 mm col. H_2O) la un volum sub 5 ml. Apoi, concentratul a fost trecut, cantitativ, în flacon cotat şi completat cu benzen pînă la 5 ml.

Analiza

Metoda analitică aplicată a fost gaz-cromatografia cu developare prin eluare (cromatografie de repartiţie gaz — lichid). S-a utilizat aparatul de cromatografiere Carlo Erba tip AID/f. Sistemul de detecţie a fost cu ionizare de flacără.

Pentru separare s-a utilizat o coloană de aluminiu cu lungimea de 30 cm şi cu diametrul interior de 4 mm.

Umplutura coloanei a fost formată din Chromosorb de granulaţie 30—60 mesh, pe care s-a aplicat ca fază staţionară unsoare de silicon E_{301}, în proporţie de 15% (în greutate). Temperatura coloanei a fost de 250°C, iar temperatura vaporizatorului de 380°C. Ca gaz purtător s-a utilizat azotul cu un debit de 40 ml/min, iar ca gaze auxiliare, hidrogenul şi aerul.

În aceste condiţii de lucru s-a obţinut o separare foarte bună, atît pentru BP cît şi pentru DBA, într-un timp de eluţie convenabil şi cu vîrfuri ascuţite şi simetrice (fig. 2). În continuare s-au introdus probele de analizat. Cantităţile măsurate volumetric au fost introduse în aparat cu o microseringă Agla (cu şurub micrometric). Cantitatea de probă introdusă a variat între 0,01 şi 0,02 ml.

Înregistrarea s-a făcut cu un potenţiometru electronic înregistrator (Speedomax G) cu scala de 2,5 mV.

Componentele au fost determinate cantitativ cu ajutorul curbelor de etalonare. După cum se vede din cromatogramele obţinute (fig. 3, 4), probele, pe lîngă BP şi DBA, mai conţin componente mai uşoare şi mai grele decît acestea, probabil hidrocarburi aromatice condensate superioare, neidentificate de autori.

Rezultate comparative s-au obţinut şi prin cromatografie în strat subţire, lucrîndu-se după tehnica lui Matsushita şi colaboratorii [5].

Bibliografie

1. Boyland, E. Polyciclic hydrocarbons — Mechanisms of carcinogenesis. În: Brit. Med. Bull. **20**, 1964, p. 121.
2. Gerarde, W. H. Toxycology and Biochemistry of Aromatic Hydrocarbons., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
3. Lazarev, N. V. Substanţe nocive în industrie. I. Substanţe organice. Gozhimizdat, Leningrad, 1963.
4. Lawther, J. P. şi colab. A Study of the concentrations of polycyclic aromatic hidrocarbons in gaz works retorts houses. În: Brit. J. Ind. Med. **22**, 1965, p. 13.
5. Matsushita, H. şi colab. Separation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by thin-layer chromatography. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1963.
6. Ştefănescu, A. şi Stănescu, L. Determinarea gaz-cromatografică a antracenului în aer la fabricarea negrului de fum. În: Rev. Chim., **16**, nr. 4, apr. 1965, p. 226—229.

SCURTE COMUNICARI

D. Berşadschi şi V. Ştefan:

Cromatografia de repartiţie gaz-lichid a amestecului tricloretilenă-acid monocloracetic

Acidul monocloracetic utilizat la sinteza ierbicidului 2,4-D, a unor medicamente, ca, de exemplu, veronal, se fabrică, în general, prin hidroliza tricloretilenei la 180—185°C, în prezenţa acidului sulfuric de concentraţie 90—93% [1].

Tricloretilena este obţinută prin dehidroclorurarea tetracloretanului [2].

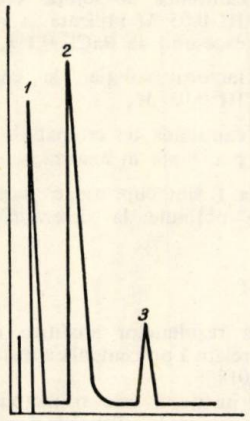


Fig. 1:
1 — tricloretilenă, $N = 178$; *2* — acid monocloracetic, $N = 107{,}5$; *3* — alcool etilic.

În literatura de specialitate se găsesc indicaţii privind cromatografia gaz-lichid a tricloretilenei pe coloane de apiezon L, carbowax, parafină şi pe coloane capilare [3]. Nu s-au găsit indicaţii privind separarea cromatografică gaz-lichid a acidului monocloracetic.

Cromatografierea amestecului tricloretilenă-acid monocloracetic a fost efectuată în următoarele condiţii:

Coloana: — tub din aluminiu 1 = 1,8 m, secţiune interioară 0,1 cm^2
— suport: celit
— faza staţionară: 25% ulei de transformator + 0,5% glicerină faţă de greutatea suportului.

Faza mobilă: hidrogen, presiunea la intrare 0,52 kg/cm^2.

Detecţia: celulă de conductibilitate termică, rezistenţă 460.

Înregistrarea: milivoltmetru electronic cu viteza de 200 mm/h.

Temperatura de lucru: 82°C.

Ca dizolvant comun, pentru omogenizarea probei, s-a folosit etanul anhidru. Cromatograma obţinută este reprezentată în figura 1.

S-a calculat numărul de talere teoretice ale coloanei, relativ la fiecare componentă, cu relaţia [4]:

$$N = 8 \ln 2 \frac{t^2}{b_{1/2}^2},$$

în care:

t_r este timpul de reţinere a componentei respective;

$b_{1/2}$ — lăţimea vîrfului cromatografic la jumătatea înălţimii.

Calculul cantitativ al componenţelor se face prin normare internă.

1. *** În: C.A., **59**, 1963, 3 764 e; C.A., **58**, 1963, 11 206 b.
2. *** În: C.A., **59**, 1963, 5 021 f; C.A., **57**, 1962, 13 607 i; C.A., **56**, 1962, 8 058 f; C.A., **54**, 1960, 12 960 c, 4 835 d.
3. West, P. W. ş.a. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 477, 1 223; Smith J. E. ş.a. În: J. Chromatog., **6**, 1961, p. 220.
4. Kaiser, R. Gas-Chromatographie, II, Akad.-Verlag, Leipzig, 1962.

D. Berşadschi şi V. Ştefan:

Cromatografia de repartiţie gaz-lichid a amestecurilor de dizolvanţi: metilciclohexan-acetonă şi sulfură de carbon—metanolacetonă

Sistemele de dizolvanţi metilciclohexan—acetonă şi sulfură de carbon—metanol-acetonă sînt utilizate, în special, pentru polistiren [1]. Sistemul acetonă—sulfură de carbon serveşte şi ca dizolvant al policlorurii de vinil [2].

În literatura de specialitate se găsesc cîteva indicaţii privind separarea cromatografică prin repartiţie gaz-lichid a metilciclohexanului, în special alături de toluen, din care se prepară, precum şi din diferite produse de piroliză, dehidrociclizare etc.[3].

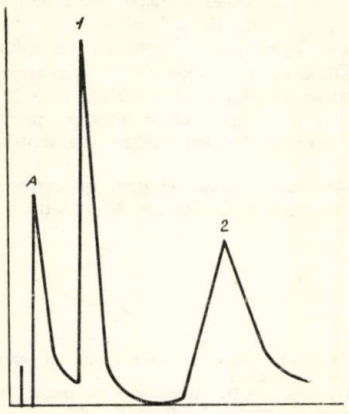


Fig. 1:
1 — acetonă, $N = 166$; *2* — metilciclohexan, $N — 112$.

Nu s-au găsit indicaţii privind separarea cromatografică de acetonă. Pentru aceasta se găsesc numeroase indicaţii de separare din diferite amestecuri.
În privinţa celui de-al doilea amestec studiat, există o lucrare recentă[4], în care însă nu se dă nici o cromatogramă sau altă reprezentare grafică, neindicîndu-se dacă s-a efectuat separarea celor trei componente aflate în amestec. Asupra separărilor componentelor individuale sau în amestecuri cu alţi compuşi se găsesc numeroase descrieri[5]. În nici una dintre ele, însă, nu este utilizată o coloană asemănătoare cu cea folosită de autori.
Cromatografia a fost efectuată în următoarele condiţii:

Coloana: celit-545, cu granulaţie 71—200, impregnat cu 25% ulei de transformator + 0,5% glicerină dizolvată în eter de petrol. După evaporarea eterului, masa obţinută s-a uscat 1,5 ore, la 105°C.
Faza mobilă: hidrogen.

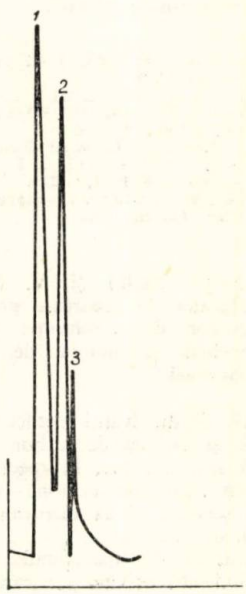


Fig. 2:
1 — metanol, $N = 40$; *2* — acetonă, $N = 385$; *3* — sulfură de carbon, $N = 790$.

Detecţia efectuată prin conductibilitate termică a fost amplificată şi înregistrată la un milivoltmetru electronic.
S-a lucrat la temperatura de 80°C. Probele s-au introdus cu ajutorul unei seringi hipodermice într-o zonă încălzită deasupra acestei temperaturi.
Cromatogramele obţinute sînt reprezentate în figurile 1 şi 2, unde se indică şi numărul de talere teoretice calculat cu relaţia:

$$N = 5{,}54 \cdot \frac{t_r^2}{b_{1/2}^2},$$

în care:
5,54 = 8 × ln2 reprezintă coeficientul de proporţionalitate;
t_r — timpul de reţinere;
$b_1/_2$ — lăţimea bazei la $h/2$ a vîrfului de eluţie.
Calculul cantitativ s-a efectuat prin normare internă.

1. *** În: J. Polymer Sci, **6**, 1951, p. 295—304; C.A., **45**, 1951, 4 480; C.A,. **44**, 1950, 4 286 g.
2. *** În: C.A., **52**, 1958, 10 633 h, 19 234 f.
3. *** În: C.A., **59**, 19563, 6 966 f; C.A., **55**, 1961, 23 985 h; Zavodsk. Labor. 1959, p. 1 301; Nature, London, 1963, p. 197, 790; Z. Anal. Chem., **180**, 1961, p. 96, 109.
4. *** În: Chem. Anal., Varşovia, **9**, nr. 5, 1964, p. 913—918.
5. *** În: J. Chromatog., **6**, 1961, p. 220—235.

G. Balica şi M. Savu: **O nouă metodă de dozare a cromaţilor**

Literatura de specialitate indică diferite metode de dozare a cromaţilor: metode volumetrice, metode gravimetrice şi metode colorimetrice.
Dintre metodele volumetrice se menţionează: dozarea permanganometrică, dozarea iodometrică, dozarea cu ajutorul soluţiei de hidrochinonă, dozarea cu ajutorul soluţiei de metiloranj [1].
Gravimetric, cromaţii se dozează ca şi cromaţii de plumb şi cromaţii de bariu, care sînt săruri greu solubile [2].
Ca metodă de dozare colorimetrică este metoda cu difenilcarbazida [3].
Ţinînd seama că sarea de bariu este greu solubilă, avînd un produs de solubilitate de $2{,}0.10^{-10}$, s-a încercat să se generalizeze metoda de dozare complexonometrică instituită la dozarea CO_2 din soluţiile de M.E.A.
Principiul metodei complexonometrice de dozare a cromaţilor este următorul:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaCrO_4$$

$$Ba^{2+} + MgYH_2 = BaYH_2 + Mg^{2+}$$

Anionul CrO_4^{2-} se precipită la pH = = 4,5—5 cu un exces de soluţie $BaCl_2$ 0,1 n, se filtrează, se spală, şi în filtratul obţinut se titrează excesul de Ba^{2+} cu ajutorul complexonatului de magneziu. Mg^{2+} pus în libertate virează în prezenţă de negru eriocrom T drept indicator, la pH = 9—10, de la roşu-violaceu la albastru-net.

Reactivii necesari

1. Clorură de bariu 0,1 n (cu factor stabilit pe cale gravimetrică).

Tabela 1

Nr. crt.	K_2CrO_4 luat în analiză, g	$BaCl_2$ 0,1 n (f = 1,00), ml	Complexon III (f_2 = 0,990), ml	K_2CrO_4 calculat, %	K_2CrO_4 găsit, %	ΔS
1	0,1097	20	8,8	99,82	99,84	0,023
2	0,0667	15	8,25	99,82	99,83	0,024
3	0,1198	20	7,76	99,82	99,74	0,074
4	0,0607	12	5,82	99,82	99,78	0,078
5	0,1264	20	7,45	99,82	99,85	0,033
6	0,0751	15	7,35	99,82	99,85	0,033
7	0,0835	15	6,15	99,82	99,68	0,137
8	0,0712	15	7,13	99,82	99,84	0,032
9	0,0845	15	6,37	99,82	99,76	0,076
10	0,1846	30	11,34	99,82	99,73	0,073

2. Complexon III 0,05 M (cu factor stabilit prin metoda cu sulfat de magneziu).
3. Soluţie de complexonat de magneziu (preparat după indicaţiile din literatura de specialitate) [4].
4. Soluţie-tampon NH_4Cl—NH_4OH (pH = = 9—10).
5. Soluţie-tampon CH_3COONa—CH_3-$COOH$ (pH = 4,5—5).
6. Indicator negru eriocrom T preparat cu NaCl (1 : 100).

Modul de lucru

O cantitate de 0,06—0,18 g cromat de potasiu p.a. se dizolvă în 100 ml apă distilată, se aduce la pH = 4,5—5 cu ajutorul soluţiei-tampon. Se adaugă apoi un exces de $BaCl_2$ 0,1 n şi se lasă pe baia de apă timp de 10 min; după răcire se filtrează. Filtratul se aduce la pH = 9—10 cu soluţie-tampon, se adaugă 10 ml complexonat de magneziu şi se titrează în prezenţă de negru eriocrom T cu complexon III 0,05 M pînă la virarea culorii de la roşu la albastru-net.
1 ml complexon III 0,05 M corespunde la 0,00971 g K_2CrO_4:

$$\% \; K_2CrO_4 = \frac{(af_1 — bf_2)\, 0{,}00971 \cdot 100}{g}$$

unde:

a este cantitatea de soluţie de $BaCl_2$ 0,1 n utilizate în exces, ml;
f_1 — factorul soluţiei de $BaCl_2$ 0,1 n;
b — cantitatea de soluţie complexon III 0,05 M utilizată la retitrarea excesului de $BaCl_2$ 0,1 n, ml;
f_2 — factorul soluţiei de complexon III 0,05 M;
g — cantitatea de cromat de potasiu p.a. luată în analiză, g.

În tabela 1 sînt cuprinse o parte dintre rezultate obţinute la determinări.

Concluzii

În urma rezultatelor analitice obţinute, eroarea relativă procentuală a metodei este de ± 0,018%.
Metoda instituită este o metodă nouă, comodă şi rapidă. Timpul necesar unei determinări este de numai 30 min.
Se poate aplica la dozarea cromului din catalizatori, din oţeluri, minereuri etc.

1. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, p. 343, 406, 432, 435.
2. Macarovici, C. Gh. Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria. Editura tehnică, Bucureşti, 1956, p. 144.
3. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale, Masson & Cie Editeurs, Paris, 1961, p. 701—705.
4. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), Editura tehnică, Bucureşti, 1961, p. 270.

Combinatul chimic — Craiova
Laboratorul de cercetări anorganice

G. Balica şi M. Savu: **Contribuţii la dozarea anhidridei cromice în prezenţa Fe^{3+} în soluţii azotice**

Dintre metodele volumetrice de dozare a cromaţilor, metoda iodometrică de dozare a găsit o largă utilizare. Dozarea cromaţilor prin metoda iodometrică nu se poate efectua însă în prezenţa Fe^{3+} deoarece are loc simultan reacţia:

$$2Fe^{3+} + 2J^- = 2Fe^{2+} + J_2$$

Pentru a se evita desfăşurarea acestei reacţii de oxido-reducere, s-a încercat să se complexeze Fe^{3+} cu complexon III 0,1 *M*, în soluţii acide, formîndu-se astfel complexonatul de fier, care este destul de stabil în mediu acid. După aceea se titrează iodometric numai cromaţii.

Reactivii necesari

1. Soluţie de complexon III 0,1 *M*.
2. Soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*.
3. Soluţie de acid sulfuric 2 *n*.
4. Soluţie de hidroxid de sodiu 10%.
5. Soluţie de amidon 1%.

Modul de lucru

Într-o fiolă de cîntărire cu capac se cîntăresc cu o eroare de ± 0,2 mg circa 2 g soluţie azotică de cromat sau anhidridă cromică, care se aduc apoi cantitativ cu apă distilată într-un balon cotat de 1 000 ml. Din soluţie se iau cu pipeta 25 ml Fe^{3+}, se complexează cu complexon III 0,1 *M*, după care se neutralizează soluţia cu NaOH 10% la *p*H = 2 (cu hîrtie indicatoare). Se adaugă 10 ml H_2SO_4 2 *n* şi 2—3 g iodură de potasiu, se lasă proba la întuneric timp de 5—10 min şi se titrează iodul pus în libertate cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n* în prezenţă de amidon drept indicator.
1 ml soluţie $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* corespunde la 0,003336 g CrO_3.

$$\% CrO_3 = \frac{af\ 0{,}003336\ V\ 100}{25g}$$

unde:

a este cantitatea de soluţie $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* utilizată la titrare, ml;
f — factorul soluţiei de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*;
V — volumul balonului cotat, ml;
g — cantitatea de anhidridă cromică sau cromat de potasiu luată în analiză, g.

În tabela 1 se indică unele rezultate obţinute la analizele efectuate.

Tabela 1
ANALIZA CrO_3 ÎN SOLUŢIE AZOTICĂ (SOLUŢIE-ETALON)

Nr. crt.	Substanţă constantă, g/1 000 ml	Soluţie luată în analiză, ml	$Na_2S_2O_3$ (f = 1,000), ml	Fe^{3+} (0,1 *n*) adăugat, ml	CrO_3, %
1	2,6721	40	7,6	2	23,72
2	2,6721	45	8,6	5	23,75
3	2,6721	35	6,65	3	23,73
4	2,6721	30	5,7	3	23,70
5	2,6721	25	4,7	2	23,61
6	2,6721	20	3,75	2	23,63
7	2,6721	15	2,8	2	23,51
8	2,6721	23	4,25	3	23,52
9	2,6721	32	6,05	3	23,69
10	2,6721	38	7,2	3	23,71
	eroare 0,1%		%CrO_3 calculat 23,69		

Eroarea relativă procentuală este de 0,1%. După verificarea metodei s-a trecut la dozarea anhidridei cromice din soluţiile azotice în prezenţă de Fe^{3+}. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2
DETERMINAREA CrO_3 DIN SOLUŢII AZOTICE (SECŢIE)

Nr. crt.	Substanţă constantă, g/500 ml	Soluţie luată în analiză, %	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* (f = 0,9980), ml	CrO_3, %
1	3,1323	25	10,7	22,56
2	3,1323	10	4,3	22,54
3	2,0475	10	2,8	22,53
4	3,5424	25	12,1	22,51
5	3,5424	10	4,9	22,56
6	7,0280	25	24,1	22,58
7	7,0280	10	9,7	22,69
8	2,0475	25	7	22,54
9	5.5179	25	19	22,61
10	5,5179	10	7,65	22,64

Concluzii

Metoda iodometrică de dozare a Cr^{6+} în prezenţă de Fe^{3+} este rapidă şi precisă, putînd fi utilizată în mod curent la controlul fabricaţiei de catalizatori anorganici.

1. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Editura tehnică, Bucureşti, 1964.
2. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale, Masson & Cie, Paris, 1961.

Combinatul chimic — Craiova
Laboratorul de cercetări anorganice

D. Ceauşescu şi L. Vlad: **Un indicator mixt superior pentru mercurimetrie**

Mercurimetria începe a se impune în mod evident atenţiei analiştilor, în urma propunerii făcute de către Dubski şi Trtilek[1] de a se utiliza ca indicator difenilcarbazona în locul nitroprusiatului de sodiu.
Roberts[2] efectuează un studiu detaliat al metodei şi arată că titrarea trebuie condusă la *p*H = 1,5—2. La un *p*H mai mare virajul se produce înainte de echivalenţă, iar la *p*H mai mic după echivalenţă. Aciditatea necesară se realizează cu 4 ml soluţie de acid azotic 0,2 *n*, pentru 100 ml soluţie de analizat adusă la neutralitate. În cazul concentraţiilor mici, propune ca neutralizarea înainte de acidulare să se facă în prezenţa albastrului de bromfenol ca indicator intern.
Clarke[3] reia procedeul şi arată importanţa albastrului de bromfenol drept componentă de contrast — galbenă — în raport de difenilcarbazonă, făcînd virajul acesteia la albastru-violet mai net (schimbările de culoare ale difenilcarbazonei în apropierea echivalenţei: roz — roz violet — violaceu — violet — albastru violet). După cîţiva ani, Clarke obţine chiar un brevet[4] pentru un indicator mixt pe bază de difenilcarbazonă-albastru de bromfenol; *p*H-ul recomandat de Clarke este 3,3. În afară de albastru de bromfenol, drept componentă de contrast galbenă s-au mai propus: albastru de bromtimol[5], albastrul de bromcrezol[6] şi 2-nitrozo-1-naftol[7]. Goldman[8] propune ca indicator mixt cuplul difenilcarbazonă—xilen-cianol FF. Titrarea se conduce la *p*H = 2,5. La un *p*H mai mic decît 2, culoarea soluţiei este verde, la *p*H = 2,5, verde-albastră, iar la un *p*H mai mare de 3,8, albastră. Punctul final al titrării este marcat prin virajul din albastru în albastru-violet (purpuriu).
Încercările efectuate de autori au arătat că utilizarea unei componente verzi duce la un contrast mult mai bun al difenilcarbazonei decît în procedeele propuse pînă în prezent. Drept componentă verde ne-am oprit asupra verdelui de naftol. Schimbările de culoare sînt: înainte de echivalenţă verde, imediat înainte de echivalenţă cenuşiu, la echivalenţă albastru-violet. Pentru realizarea aciditătii necesare se utilizează albastru de bromfenol. Se neutralizează exact proba la acest indicator, apoi se adaugă 3,75 ml acid azotic 0,2 *n* pentru 100 ml soluţie (*p*H = 2,1—2,2). După aceasta se adaugă verdele de naftol şi difenilcarbazona şi se titrează cu azotat mercuric.
Pentru a ilustra avantajul adus de noul indicator mixt propus, în continuare se prezintă rezultatele unor încercări efectuate pentru determinarea unei cantităţi foarte mici de cloruri — 0,35 mg Cl^- în 20 ml sau, respectiv, 100 ml soluţie de analizat, corespunzînd unui conţinut de 17,5 şi, respectiv, 3,5 mg Cl^-/l, comparativ cu indicatorul mixt consacrat, difenilcarbazonă-albastru de bromfenol (tabela 1). La titrarea a 0,35 mg Cl^- într-un volum de 100 ml soluţie de analizat cu o soluţie de azotat mercuric 0,01 *n*, în cazul indicatorului mixt difenilcarbazonă-albastru de bromfenol, cu 10 picături înainte de echivalenţă, culoarea soluţiei trece din galben în portocaliu, apoi treptat în roz-portocaliu — roz-violet — albastru-violet. Virajul nu este net, putîndu-se face uşor o eroare de ± 2—3 picături.
În cazul indicatorului mixt propus, culoarea soluţiei trece din verde în cenuşiu, cu 5—6 picături înainte de echivalenţă. Apoi, culoarea cenuşie începe să capete o foarte uşoară nuanţă violac e, iar la echivalenţă virează brusc în albastru-violet, prinderea virajului făcîndu-se net la ± 1 picătură.
Dacă se titrează 0,35 mg Cl^- într-un volum de 20 ml soluţie cu soluţie de azotat mercuric 0,01 *n*, în prezenţa indicatorului mixt propus, cu 2—3 picături înainte de echivalenţă soluţia este verde, după care trece în cenuşiu, iar la echivalenţă virează din cenuşiu, cu o nuanţă slab-violacee, în albastru-violet.

Tabela 1

Volumul de soluție, ml	KCl 0,01 *n*, ml	HNO_3 0,2 *n*, ml	Difenilcarbazonă 1% picături	Albastru de bromfenol 0,05% picături	Verde de naftol 0,2% picături	Titrat cu $Hg(NO_3)_2$ 0,01 *n*		Schimbări de culoare	Observații
						găsit	valoare corectată		
100	—	3,75	10	20	—	0,56 0,56	—	galben-portocaliu-roz-portocaliu-roz violet-violaceu violet-albastru-violet	trecerea din galben în portocaliu se produce cu 10 picături înainte de echivalență
100	1,00	3,75	10	20	—	1,63 1,63	1,07		
20	—	0,75	2	4	—	0,12 0,12	—		
20	1,00	0,75	2	4	—	1,18 1,18	1,06		
100	—	3,75	10	5	10	0,60 0,60	—	verde-cenușiu-cenușiu cu o nuanță violacee-albastru violet	trecerea din verde în cenușiu se produce cu cinci picături înainte de echivalență
100	1,00	3,75	10	5	10	1,67 1,67	1,07		
20	—	0,75	2	1	2	0,12 0,12	—		
20	1,00	0,75	2	1	2	1,16 1,16	1,04		

Dacă pentru titrare se utilizează o soluție de azotat mercuric 0,05 *n*, volumul soluției fiind 100 ml, cu două picături înainte de echivalență soluția este verde, cu o picătură înainte de echivalență cenușie, la echivalență, albastră-violet.

Modul de lucru

La 100 ml soluție de analizat se adaugă cinci picături soluție alcoolică de albastru de bromfenol 0,05%, apoi se neutralizează cu o soluție de acid azotic 0,2 *n* sau hidroxid de sodiu 0,2 *n* pînă la virajul indicatorului. Se acidulează cu 3,75 ml acid azotic 0,2 *n*. Se mai adaugă 10 picături soluție alcoolică de difenilcarbazonă 1% și 10 picături soluție apoasă de verde de naftol 0,2% și se titrează cu o soluție de azotat mercuric 0,01—0,1*n** pînă la virajul din verde prin cenușiu (cu o nuanță violacee) în albastru-violet.

Se scade corecția de indicator stabilită pe 100 ml apă distilată care conține 3,75 ml soluție acid azotic 0,2 *n* și același număr de picături din cei trei indicatori. Determinarea se poate efectua de asemenea și pe un volum mai mic de soluție de analizat, reducîndu-se în mod proporțional toți reactivii.

* 1,085 g sau 10,85 g oxid mercuric se dizolvă în 0,9—1 și, respectiv, 9—10 ml acid azotic concentrat (d = 1,4) și se aduce la 1 l. Titrul se stabilește folosind o soluție de clorură de sodiu 0,0200 *n*.

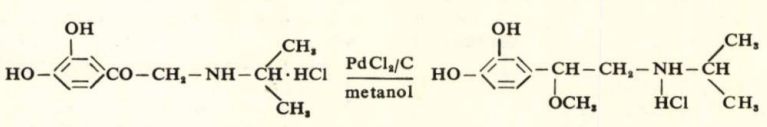
1. Dubski, J. V. și Trtilek, J. În: Microchemie, **12**, 1933, p. 315.
2. Roberts, I. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 1936, p. 365.
3. Clarke, F. E. În: Anal. Chem., **22**, 1950, p. 553.
4. Clarke, F. E. Patent S.U.A. 2784064, Anal. 1958, 1487.
5. Bayer, J. R. An Direction noe Quim. 4,27, 1951 C. 1950/54, 4172.
6. Zimoviev, A. I. și Solovieva, N. S, În: Tr. Vses. Nauchn. Iss. led. Geol. Inst. 1960. p. 155, 325; C.A. 1961, 55, 10 191 f.
7. Glukhowskaja, R. D. și Ugalnikov, N. A. În: Isv. Vîsșih Ucebn Zavedenii, Him. i Him. Tehnol. 3, 1960, nr. 1, p. 49; C.A. 54, 1960, 16 275 d.
8. Goldman, E. În: Anal. Chem. **31**, 1959, p. 1 127.

Universitatea — Timișoara
Institutul pedagogic
Facultatea de fizico-chimie

E. Ramontian și L. Moraru:

Formarea 1-(3,4-dihidroxifenil)-2-izopropilaminometoxietanolului

La hidrogenarea clorhidratului de 3,4-dihidroxi-ω-izopropilaminoacetofenonei (aludronă I), pentru a obține clorhidratul de 1-(3,4-dihidroxifenil)-2-izopropilaminoetanolul (aludrină), în soluție metanolică



(I) (II)

cu $PdCl_2/C$, se formează clorhidratul de 1-(3,4-hidroxifenil)-2-izopropilaminometoxietanol (eterul aludrinei, II), în loc de aludrină:

Este o substanță albă, cristalină cu p.t. = 178 — 180°C, cu descompunere ($C_{12}H_{20}ClNO_3$ teoretic: C: 55,05%; H: 7,30%; Cl: 13,54%; N: 5,35%; OCH_3: 11,9%; găsit: C: 55,33%; H: 7,20%; Cl: 13,70%; N: 5,26%; OCH_3: 11,6%).

Formarea eterului are loc numai dacă hidrogenarea se face în soluție metanolică cu catalizatori care generează acid clorhidric.

Eterul se formează și din clorhidrat de aludrină prin fierbere, timp de o oră, cu metanol care conține 1% acid clorhidric uscat.

Cazuri analoge de formare de eteri, în soluție alcoolică, sub acțiunea acidului clorhidric, se cunosc la adrenalină [1] și noradrenalină [2].

Din clorhidrat cu amoniac se pune în libertate baza, cu p.t. = 158—160°C, cu descompunere (acetat de etil) ($C_{12}H_{19}NO_3$ teoretic: C: 63,97%; H: 8,50%; N: 6,21%; găsit: C: 64,24%; H: 8,50%; N: 6,12%).

Eterul dă reacțiile caracteristice aludrinei, dar se poate deosebi de ea printr-o reacție de precipitare. Dacă la soluția 5% în apă a clorhidratului eterului se adaugă azotit de sodiu, în scurt timp se formează un precipitat cristalin. Această reacție nu este dată de aludrină.

1. Funck, C. și Freedman, L. În: J. Am. Chem. Soc. **45**, 1923, p. 1 792.
2. Serlin, J. și Goldenberg, M. În: Biochem J. **54**, 1953, p. 483 .

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice
Filiala Cluj

Cronică

A XI-lea Congres internațional de combustie

Între 14 și 20 august 1966 va avea loc la Berkeley (California — S.U.A.) al XI-lea Congres internațional de combustie, organizat sub auspiciile Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată. Lucrările se vor desfășura pe secții în cadrul cărora vor fi prezentate referate asupra: incendiilor, detonației, combustiei și poluției chimice a atmosferei, obținerii de compuși chimici prin combustie, combustiei motoarelor. De asemenea, în cadrul ședințelor plenare vor avea loc discuții privind:

— cinetica chimică și transferul de energie în gaze la temperaturi înalte;
— combustia eterogenă;
— combustia superioară;

Simpozion internațional asupra pastelor

Între 24 și 27 mai 1966 Uniunea Internațională pentru Chimie Pură și Aplicată organizează la Helsinki un simpozion internațional în domeniul pastelor.
Subiectele principale ale simpozionului vor fi: fibrele celulozice cu modul ridicat în stare umedă și acetatul de celuloză.

Al VIII-lea Congres al asociației internaționale pentru știința grăsimilor

Între 9 și 15 octombrie 1966 va avea loc la Budapesta (R. P. Ungară), sub președenția prof. dr. ing. J. Hollo, al VIII-lea congres al Asociației internaționale pentru știința grăsimilor. Comunicările vor fi grupate pe patru teme principale:

1. Producția și prelucrarea materiilor prime animale și vegetale.
2. Chimia și analiza grăsimilor.
3. Biochimia grăsimilor, relații biologice și chimice.
4. Săpunuri, detergenți și agenți de suprafață sintetici, cosmetică științifică (materii prime, tehnologie, analiză, metode de cercetare, aplicații, ape reziduale, probleme medico-dermatologice).

Simpozion internațional de chimie macromoleculară

Între 28 septembrie și 4 octombrie 1966, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată în colaborare cu Consiliul științific, Societatea de chimie și Societatea de știința polimerilor din Japonia organizează la Tokio și Kioto un Simpozion internațional de chimie macromoleculară, la care se vor dezbate următoarele teme:

— Mecanismul de polimerizare și structura chimică.
— Noi procese de polimerizare și noi polimeri.
— Polimerizare indusă de lumină și radiații.
— Reacțiile polimerilor și polimerizare de grefare.
— Polimeri termostabili și probleme înrudite.
— Caracterizarea fizică a polimerilor în soluție.
— Structura moleculelor și sistemelor de polimeri.
— Proprietățile fizice ale polimerilor solizi, topiturilor și soluțiilor concentrate de polimeri.
— Comportarea polimeră a substanțelor cu importanță biologică.
— Polimeri naturali.
— Degradarea polimerilor.
— Aspecte științifice ale tehnologiei polimerilor.

A II-a Conferință internațională asupra metodelor de preparare și depozitare a moleculelor marcate

Comunitatea europeană pentru energia atomică (EURATOM) organizează la Bruxelles (Belgia) între 6 și 11 iunie 1966 a II-a Conferință internațională asupra metodelor de preparare și depozitare a moleculelor marcate. Programul conferinței se va desfășura în opt secții de specialitate:

— Sinteze chimice.
— Sinteze biologice.
— Sinteze radiochimice.
— Mecanisme de autoradioliză și metode de depozitare.
— Sinteza compușilor marcați cu izotopi stabili.
— Probleme speciale legate de marcarea cu tritiu.
— Metode de analiză și purificare.
— Probleme tehnologice legate de utilizarea compușilor marcați ca trasoare.

În cursul conferinței va fi organizată o expoziție științifică. Participanții vor avea posibilitatea să viziteze laboratoarele EURATOM.

Fotografia în ajutorul tehnicii

Aceasta este tema primului Congres internațional pentru fotografie și film în industrie și tehnică. Manifestarea organizată de Societatea germană pentru fotografie și Asociația inginerilor germani va avea loc la Colonia (R. F. Germană), cu ocazia tîrgului mondial al fotografiei (1—9 octombrie 1966).

Congres internațional de cristalografie

Uniunea internațională de cristalografie va ține între 12 și 19 iulie 1966, la Moscova, a șaptea adunare generală și congresul internațional. În continuare (20—21 iulie) va avea loc un simpozion consacrat creșterii cristalelor.

Al doilea simpozion canadian asupra chimiei lemnului

Între 22 și 24 iunie 1966 va avea loc la Quebec (Canada) al doilea Simpozion canadian asupra chimiei lemnului, organizat de Chemical Institute of Canada și Technical Section of the Canadian Pulp and Paper Association.
În program sînt cuprinse lucrări referitoare la distribuția hemicelulozei în pereții celulei, chimia lemnului de vară și de iarnă și structura submicroscopică a fibrei. De asemenea, este discutată acțiunea asupra lemnului a unor noi reactivi, ca: ozonul, amoniacul lichid și dimetilsulfoxidul. Cîteva lucrări se ocupă cu chimia reacțiilor de delignificare.

Al 4-lea Congres al Federației europene de inginerie chimică

Cu ocazia expoziției internaționale de tehnică chimică și petrolieră, la Londra va avea loc între 15 și 24 iulie 1966 al 4-lea Congres al Federației europene de inginerie chimică.
Avînd ca temă «Interacțiunea tehnologiei și economiei în instalații industriale», congresul va cuprinde șase simpozioane referitoare la:

1. Dezvoltarea și evaluarea unor procedee.
2. Reducerea investițiilor în faza de proiectare.
3. Controlul cheltuielilor pentru proiecte.
4. Investiții în funcție de performanța instalațiilor folosite în operații unitare.
5. Controlul și îmbunătățirea instalațiilor în funcțiune.
6. Progrese în transportul și depozitarea materiilor prime și a produselor finite.

Tîrgul de primăvară de la Leipzig

Sub lozinca « Pentru comerţul universal şi progresul tehnic» a avut loc între 6 şi 15 martie 1966 binecunoscuta manifestare bianuală: tîrgul de primăvară de la Leipzig. Pe o suprafaţă de 345 000 m², circa 10 000 de exponate din aproximativ 75 de ţări au fost participanţii unei oferte universale.

În primul plan al programului expoziţiei au fost sectoarele tehnicii, printre care s-au remarcat grupele de instalaţii pentru industria chimică, produse chimice, construcţii de maşini şi utilaje, electrotehnică, care au întruchipat cele mai moderne linii de dezvoltare a sectoarelor respective.

Un loc de seamă au ocupat exponatele Republicii Democrate Germane, privind atît produse chimice organice şi anorganice, carburanţi şi uleiuri tehnice, îngrăşăminte şi fibre sintetice, antidăunători, agenţi frigorifici etc., cît şi modele de instalaţii pentru industria chimică, cu înaltă eficienţă, cum ar fi, de exemplu, un transmiţător de căldură cu celulă turbulentă sau o centrifugă cu fund plat cu comandă programată, sau un reactor elicoidal pentru polimerizare continuă.

Ţările socialiste au fost reprezentate prin peste 200 de întreprinderi ale comerţului exterior, care au demonstrat pe o suprafaţă de 40 000 m², prin expoziţii colective şi pe ramuri, starea de progres a industriilor respective.

La tîrgul de mostre au participat, de asemenea, şi numeroase firme din ţări vest-europene şi din alte continente.

Cu ocazia acestui tîrg s-a organizat şi un vast program de manifestări tehnico-ştiinţifice: un congres ştiinţific cu tema « Raţionalizarea finisării în industria prelucrătoare de metale», un simpozion referitor la « Mecanizarea şi automatizarea ajustajului în laminoare», două colocvii: « Instalaţii de cîntărire şi dozare ca mijloc de automatizare în industrie» şi « Efectul standardizării asupra comerţului internaţional», precum şi circa 200 de conferinţe.

În modul acesta, tîrgul de primăvară de la Leipzig a fost din nou un loc de întîlnire a lumii comerciale internaţionale, o ocazie de luare de contact şi de schimburi de experienţă, de colaborare economică şi de comerţ universal, cu avantaje reciproce, de înţelegere, în scopuri paşnice.

●●●●●● ●●●●●● ●●●●●●

Ştiri din întreprinderi

La electroliza de cupru a combinatului chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia Mare s-a confecţionat un nou sistem de cochile pentru turnarea anozilor. Noua cochilă are urechi rabatabile, care dă anozilor o formă geometrică perfectă, fără bavuri, formă care permite o mai bună aşezare a lor în baia de electroliză. Ca urmare, numărul anozilor introduşi în aceeaşi baie s-a ridicat de la 22 la 28 bucăţi. Aceasta, pe lîngă faptul că a dus la creşterea producţiei de cupru electrolitic cu 12%, a eliminat şi scurt-circuitele, iar randamentul de curent a ajuns la 94,3%, cu indici care se ridică la nivelul celor mai bune performanţe de acest fel întîlnit în prezent în uzinele similare din străinătate.

★

Dacă în anul 1948 în Uzina chimică — Valea Călugărească se produceau doar 12 sortimente, în prezent aici se realizează 22 de sortimente. În anul 1964 a intrat în funcţiune în cadrul uzinei o instalaţie de tripolifosfat de sodiu şi o instalaţie de sulfat de sodiu. În 1965 a început să producă instalaţia de granulare a superfosfatului, iar în acest an va intra în funcţiune o instalaţie experimentală de acid superfosforic şi o instalaţie nouă de superfosfat alimentar.

Uzina chimică-Valea Călugărească livrează cantităţi însemnate de îngrăşăminte chimice, materii prime pentru industria de detergenţi, materiale anticorosive, alimentare etc.

Aici în anul acesta se va realiza o producţie globală de 33,7 ori mai mare decît în 1948; producţia de superfosfat din 1948 care era de circa 1 200 t se obţine în prezent doar în trei zile.

★

La Combinatul chimic din Borzeşti a fost dată în exploatare o instalaţie de transformatoare de abur în cadrul căreia funcţionează şi o staţie de epurare chimică a apei. Noua instalaţie, complet automatizată, are o capacitate de 320 t abur/h. Cu ajutorul ei, aburul primar, livrat de Centrala electrică de termoficare-Borzeşti, este transformat în abur secundar de 5,5 şi 8,5 at, parametri ceruţi de procesele tehnologice din secţiile combinatului. Prin darea în exploatare a noii instalaţii, combinatul va returna zilnic termocentralei-Borzeşti o cantitate de 3 000 t condens la o temperatură de 50°C, fapt care va contribui la îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici ai centralei.

★

În ultimul timp, la Combinatul chimic— Borzeşti s-a intensificat activitatea de cercetare în scopul sporirii sortimentelor de produse pentru combaterea dăunătorilor agriculturii, cît şi pentru îmbunătăţirea calităţii produselor existente.

La începutul anului 1966 aici au fost asimilate încă noi produse: acidul monocloracetic, una dintre materiile prime pentru sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, un ierbicid eficace pentru agricultură, întrucît acesta va fi folosit la plivitul chimic. De asemenea se va produce un nou insectofungicid de mare eficacitate, denumit F.B.7.

Ca urmare a cercetărilor şi experimentărilor efectuate, produsul activ, clorură de dietilmercur, din fungicidul cunoscut sub numele de « Criptodin», folosit în agricultură pentru tratarea seminţelor de grîu împotriva mălurii, şi care este extrem de toxic, va fi înlocuit cu acetatul fenilmercuric, mai puţin toxic decît primul.

★

La Uzinele de produse sodice—Ocna Mureş a fost mecanizată descărcarea calcarului din autocamioane şi remorci, ceea ce duce la economii de aproape 400 000 lei anual. De asemenea a intrat în funcţiune o instalaţie de mecanizare a descărcării calcarului din vagoane.

Introducerea reglajului automat al leşiei în staţiile de evaporare a dus la ridicarea productivităţii acestora cu 10%, realizîndu-se un plus de producţie în valoare de 2,5 mil. lei.

În uzină funcţionează o instalaţie de demineralizare a apei de alimentare a cazanelor cu abur, prima şi cea mai modernă instalaţie de acest gen din ţară, care contribuie la sporirea capacităţii de producţie a instalaţiei de preparare a apei cu circa 50%.

Tot în cadrul Uzinelor de la Ocna Mureş a fost stabilită tehnologia, s-au construit instalaţiile respective şi a început fabricaţia sărurilor de magneziu pentru uz tehnic şi farmaceutic şi a clorurii de calciu alimentare. Ca urmare a muncii de cercetare ştiinţifică cu caracter aplicativ, a fost definitivată fabricarea silicatului de sodiu lichid din diatomită, a silicatului de sodiu insolubil şi se află într-o fază înaintată lucrările pentru obţinerea silicagelului perlat şi a altor produse.

Noutăți tehnico-științifice

În R. S. Cehoslovacă s-au făcut cercetări comparative pentru obținerea sulfului de înaltă puritate prin următoarele metode: cristalizare din sulfură de carbon, distilare, sublimare fracționată în vid, topire zonală, oxidare chimică cu un amestec de acizi și descompunerea termică a impurităților, în vederea stabilirii procedeului celui mai eficient. În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că oxidarea chimică folosind un amestec de acid sulfuric și azotic la temperaturi înalte, urmată de o distilare și o extracție cu apă distilată, ar fi metoda cea mai convenabilă.

În U.R.S.S. s-a pus la punct un nou procedeu pentru prăjirea clorurantă a piritei în pat fluidizat, care duce la rezultate superioare în comparație cu procedeele de prăjire obișnuită. În noul procedeu se adaugă piritei clorură de sodiu în proporție de 9%. Amestecul este prăjit într-un reactor în pat fluidizat la temperaturi cuprinse între 550 și 600°C. Cenușa rezultată este percolată cu o soluție diluată de acid clorhidric și sulfuric, iar cuprul trecut în soluție prin această operație este separat prin cementare cu fier. După eliminarea fierului, oxizii de zinc și cobalt sînt precipitați din soluție. Reziduul insolubil rămas după extracția cenușii cu acizi, și care conține 50—60% fier și circa 0,8% sulf, se concentrează prin flotație.
Rezultatele obținute prin experimentarea acestui procedeu au dus la concluzia că cheltuielile de fabricație reprezintă 59% din cele ale prăjirii piritei în cuptoare rotative și respectiv 42% din cele ale altor procedee uzuale de prăjire.

Recent, în Austria a fost pus la punct un nou procedeu de obținere a melaminei din uree în condiții foarte avantajoase. Primele procedee de obținere a melaminei porneau de la carbid-cianamidă-diciandiamidă. În ultimii zece ani, însă, s-au făcut progrese importante în fabricarea melaminei, trecîndu-se de la folosirea carbidului la folosirea ureei ca materie primă. În aceste procedee, ureea este supusă unei încălziri la 400—500°C, la presiuni de ordinul a 100 at, reacția fiind următoarea:

$$6CO(NH_2)_2 \rightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 6NH_3 + 3CO_2$$

Acest procedeu utilizat însă prezintă dezavantajul unui efort mare de investiții, datorită acțiunii corosive a reactanților, presiunilor și temperaturilor ridicate. Noul procedeu (OSW) prezintă ca avantaje principale faptul că se lucrează la presiune atmosferică și că melamina rezultată, avînd o puritate de 99%, nu mai necesită o recristalizare suplimentară ca în vechile procedee. Procedeul OSW constă din două faze și folosește ca materie primă ureea utilizată ca îngrășămînt. În prima fază, ureea este descompusă în două gaze, acidul cianic și amoniacul, conform reacției:

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow HNCO + NH_3$$

În a doua fază, acidul cianic este trecut în melamină, conform reacției:

$$6HNCO \rightarrow C_3H_3(NH_2)_3 + 3CO_2$$

La temperatura la care are loc reacția, melamina rezultată sublimă imediat. Ea este reținută din amestecul de gaze prin spălarea acestora cu apă, separîndu-se din apă prin centrifugare. Descompunerea ureei în acid cianic și amoniac are loc la temperatura de 350°C într-un reactor încălzit din exterior, confecționat dintr-un material rezistent la abraziune și prevăzut cu pat fluidizat. Ureea este ținută în suspensie în reactor de un curent de amoniac. Cantitatea de căldură necesară descompunerii ureei și încălzirii amoniacului folosit ca mediu de suspensie este de 980 kcal/kg uree.
La partea superioară a reactorului, acesta este prevăzut cu un ciclon menit să separe particulele de uree nereacționate. În ceea ce privește sinteza propriu-zisă a melaminei, aceasta decurge între 460 și 465°C și, în funcție de respectarea condițiilor de temperatură și de natura catalizatorului, depinde randamentul de formare a melaminei și de puritatea acesteia. Reacția decurge în condiții adiabatice, fără să mai fie necesară o răcire exterioară, și randamentul în melamină față de ureea introdusă poate depăși 95%. Pentru prevenirea reacțiilor secundare, melamina în fază gazoasă este sublimată rapid din amestecul de gaze cu ajutorul unui curent de apă. Suspensia rezultată este centrifugată, iar granulele de melamină prin uscare se aglomerează atingînd 0,005—0,5 mm. În instalația-pilot în care a fost experimentat acest procedeu, nu au apărut probleme de coroziune. Utilajul în contact cu melamina a fost confecționat după caz din oțel inoxidabil, aluminiu sau materiale plastice. Gazele care părăsesc separatorul de melamină sînt spălate cu o soluție de amoniac pentru eliminarea bioxidului de carbon. În funcție de condițiile locale, soluția de carbonat de amoniu rezultată, avînd o concentrație de 40—50%, poate fi încălzită pentru descompunere sau trimisă la secția de carbamat a unei instalații de uree. Soluțiile-mamă de la centrifugă conținînd melamină, carbonat de amoniu și uree sînt, de asemenea, valorificate.

Anul trecut, în S.U.A. a început fabricarea unor fibre de nitrură de bor, cu o puritate de 99%. Aceste fibre, de culoare albă, au o putere de lubrifiere asemănătoare teflonului și rezistă la temperaturi de pînă la 2 500°C în atmosferă inertă, sau de pînă la 900°C în atmosferă oxidantă. Nitrura de bor nu este atacată nici de metalele uzuale în stare topită, ca fierul, aluminiul, zincul, și nici de silice sau de criolit topit. Nici clorul nu o atacă pînă la temperaturi de 650°C. De aceea, această fibră are largi perspective de utilizare la confecționarea filtrelor pentru temperaturi ridicate sau pentru gaze corosive. Se prevede utilizarea acestui material la armarea materialelor plastice și la absorbția de neutroni.

Excedentul tot mai mare de propilenă care rezultă din instalațiile de piroliză, a căror capacitate este în continuă creștere, ca urmare a consumului mereu în creștere de etilenă, a determinat găsirea unor debușeuri corespunzătoare pentru propilenă. Oxosinteza și polipropilena nu au fost în stare să absoarbă acest excedent, așa încît cercetările din ultimii ani s-au axat pe găsirea altor căi de valorificare. În acest sens este de subliniat procedeul «Triol», recent pus la punct de către Phillips Petroleum. Acest procedeu constă în disproporționarea propilenei în etilenă și butenă. Procesul are loc la temperaturi cuprinse între 100 și 200°C în prezență de catalizatori de tipul molibden-carbonil, tungsten-carbonil și oxid de molibden pe suport de alumină. Randamentul de disproporționare este de 95%, cu un grad de conversie de ordinul 40%/trecere.

În Japonia, acidul tereftalic larg utilizat pînă în prezent numai la fabricarea fibrelor poliesterice și-a găsit un nou debușeu, și anume ca biostimulator pentru păsări. Pe baza rezultatelor experimentale pozitive obținute prin adaosul de acid tereftalic în hrana păsărilor, se afirmă că guvernul japonez a aprobat utilizarea acidului tereftalic în acest scop. Puritatea acidului tereftalic de uz zootehnic trebuie să fie de minimum 99,7%. Efectul biologic al acidului tereftalic este multiplu: stimularea creșterii și mărirea eficienței efectului substraturilor conținînd sulf și a antibioticelor. Se afirmă că prin adaosul de 0,1—0,3% de acid tereftalic în hrana păsărilor se realizează o economie de 50% de substanțe biostimulatoare. În prezent se fac studii pentru administrarea de acid tereftalic și la alte specii de animale.

În U.R.S.S. s-a pus la punct un nou procedeu de fabricare a acetilenei din metan cu ajutorul unui jet de plasmă rece. Procedeul pus la punct de cercetă-

torii Institutului de sinteză petrochimică din Moscova este mai economic decît procedeele uzuale folosite pînă în prezent. În curînd se va trece la industrializarea acestui procedeu.

Pe linia găsirii unor surse de proteine noi, în S.U.A. s-au efectuat cercetări cu privire la dezvoltarea unor microorganisme similare celor folosite la deparafinarea ţiţeiului, pe produse rezultate la distilarea cărbunelui. În urma acestor cercetări s-a ajuns la concluzia că anumite specii de drojdii de tipul *Candida* se pot dezvolta pe gudroanele obţinute prin distilare la temperaturi joase a lignitului sau pe combustibili lichizi sintetici obţinuţi prin procedeul Fischer-Tropsch. Randamentul în proteine alimentare este de 84—99% din cel care se poate obţine în cazul folosirii anumitor fracţiuni petroliere. În prezent, cercetările s-au extins spre alte deşeuri ale industriei cocsochimice, şi anume se fac studii pentru folosirea ca mediu de cultură a acizilor organici din gudroane, a antracitului oxidat cu acid azotic, precum şi a gudronului de huilă obţinut prin distilare la temperaturi înalte.

Anul trecut a fost pusă în funcţiune în S.U.A. o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 280 t/zi. Costul investiţiei este estimat la 19 mil. dolari. Cuptorul de reformare al acestei instalaţii are o înălţime de circa 30 m, iar absorberul de bioxid de carbon are o înălţime de circa 65 m şi cîntăreşte aproximativ 280 t. Instalaţia dispune de două regeneratoare de bioxid de carbon care funcţionează în paralel şi care au fiecare 50 m înălţime. Pentru sinteza amoniacului, la această capacitate sînt folosite, de asemenea, două convertizoare care funcţionează în paralel, fiecare în greutate de circa 180 t. Dacă se adaugă şi greutatea catalizatorului, fiecare convertizor cîntăreşte 360 t. Pentru realizarea presiunii de 175 at necesară sintezei amoniacului, instalaţia deţine două compresoare centrifugale, fiecare avînd o putere instalată de 14 000 CP. Este interesant de menţionat faptul că atunci cînd s-a preconizat realizarea acestei instalaţii, în anul 1963, pe aceeaşi platformă industrială există o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 640 t/zi care se preconiza să fie dublată cu o a doua linie tehnologică. Analiza economică a dovedit, însă, că nu este economică această dublare şi că este necesară construirea unei linii tehnologice unitare de 1 280 t/zi, în care nu există decît trei utilaje în duplicat, şi anume regeneratoarele de bioxid de carbon, compresoarele centrifugale şi convertizoarele de amoniac.
Noua instalaţie de amoniac este deservită de trei oameni pe schimb, şi anume unul în camera de control şi doi care circulă prin instalaţie. Instalaţia este de fapt în întregime automatizată şi este condusă de o maşină electronică de calcul. Reducerea presiunii de lucru în instalaţie de la 350 at, cu cît funcţionau vechile instalaţii, la 175 at a fost determinată de alegerea compresoarelor centrifugale care au o întreţinere mult mai uşoară.
Pentru regenerarea bioxidului de carbon noua instalaţie foloseşte carbonat de potasiu în locul monoetanolaminei, iar pentru purificarea finală a gazului de sinteză se foloseşte metanarea în locul formiatului cupros.
Durata catalizatorului este prevăzută la minimum opt ani. Programul de revizie a noii instalaţii prevede o singură oprire pe an, pentru revizuirea schimbătoarelor de căldură. Se apreciază că instalaţia descrisă este în prezent cea mai mare din lume.

Un nou procedeu pentru acoperirea obiectelor metalice şi nemetalice cu pelicule continue de polimeri a fost realizat anul trecut în S.U.A. la nivel de laborator. Noul procedeu denumit Golfilm constă în introducerea obiectelor care trebuie acoperite la catodul unui sistem de electrozi într-o cameră de vid în care se introduce un monomer sub formă de vapori, ca de exemplu stirenul. Sub o diferenţă de potenţial de 300—500 V monomerul se ionizează, şi ionii sînt atraşi pe catod. Aici ionii se polimerizează. Mecanismul formării acestor filme de polimeri nu este pe deplin elucidat. Se presupune că procesul de polimerizare decurge printr-un mecanism ionic sau printr-un mecanism de radicali liberi. Pelicula care se formează prin acest procedeu pe suprafaţa catodului are un punct de topire ridicat şi este relativ insolubilă în dizolvanţi organici. Cu ajutorul acestui procedeu s-au obţinut depuneri de 0,001—0,5 mm, în funcţie de presiunea gazului folosit, de densitatea de curent şi de natura monomerului utilizat. În cazul în care se urmăreşte depunerea unor asemenea pelicule pe obiecte izolante, ca hîrtia sau obiecte din materiale plastice, se foloseşte o sursă de curent alternativ.
Un avantaj principal al procedeului Golfilm constă în faptul că pelicula este continuă şi practic lipsită de pori. În prezent se fac încercări pentru depunerea de pelicule pe obiecte de cauciuc cu forme neregulate, ca mănuşile de cauciuc pe care se intenţionează depunerea unor pelicule fluorurate atît în exterior cît şi în interior. Un dezavantaj al procedeului constă în faptul că este discontinuu şi se aplică la obiecte relativ mici. Se preconizează extinderea acestui procedeu la protecţia interioară a cutiilor de conserve, precum şi la acoperirea textilelor, care, în acest mod, devin nehigroscopice, permiţînd însă trecerea aerului. De asemenea, se prevede confecţionarea de dielectrici pentru condensatoare miniaturizate.

Anul trecut, în Canada s-au adus ameliorări procesului de absorbţie a trioxidului de sulf la fabricarea acidului sulfuric, care permit reducerea preţului de cost al produsului finit cu 20%. Procedeul se aplică atît în cazul folosirii de sulf elementar cît şi în cazul folosirii de sulfuri ca materie primă. Absorbţia trioxidului de sulf rezultat din instalaţia de contact se face în noul procedeu în acid sulfuric de 98%, care se menţine constant printr-un adaos continuu de apă. Noul procedeu permite, de asemenea, obţinerea directă a unui acid sulfuric de 100% în loc de 98%, cît permit instalaţiile de contact actuale.
Pentru punerea la punct a tuturor parametrilor necesari industrializării, în prezent se construieşte o instalaţie semiindustrială care va fi pusă în funcţiune la mijlocul anului viitor.

Pînă acum procedeele industriale de polimerizare a clorurii de vinil erau în soluţie, în suspensie sau în emulsie. Cercetările efectuate, însă, în ultimii ani în Franţa au permis punerea la punct a unui nou procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în masă. Principalele avantaje ale acestui procedeu constau în faptul că nu rezultă subproduse, sînt necesare cantităţi neglijabile de iniţiatori, iar polimerul obţinut nu necesită uscare. Procesul de polimerizare nu necesită dizolvanţi, emulgatori sau stabilizatori. Polimerul obţinut este transparent, poros şi poate fi prelucrat prin extrudere sau presare. Instalaţia de polimerizare pusă în funcţiune pe baza acestui procedeu dispune de o capacitate de producţie de 60 000 t/an şi funcţionează în proces discontinuu. Ea constă în principal dintr-un prepolimerizator, o autoclavă de polimerizare propriu-zisă şi un separator ciclon menit să separe pentru reintroducerea în circuit excesul de clorură de vinil monomer nereacţionat, în fază gazoasă. Randamentul de polimerizare pe şarjă este de 75%. Consumul specific de monomer este de 1,05 t/t de polimer. Consumurile de utilităţi pe tona de polimer sînt: apă 60 m^3, abur 0,5 t, azot 9 m^3, iar consumul de manoperă directă este de 4 om-ore/t.
Procesul de polimerizare decurge în două trepte: în prima treaptă, aceea de prepolimerizare, clorura de vinil este amestecată energic cu mici cantităţi de iniţiatori; în cea de-a doua treaptă, procesul de polimerizare continuă prin amestecarea lentă a masei.
Proporţia de catalizator folosit (azodiizobutironitril) este de 0,016%, iar turaţia amestecătorului de 130 rot/min. După circa 3 ore, produsul trece în treapta a doua de polimerizare, a cărei durată este de circa patru ori mai mare.

Fibrele de sticlă au început să fie înlocuite în fabricarea utilajelor din poliesteri armaţi cu fibre din polipropilenă. Utilajele şi în special recipientele confecţionate astfel sînt mai uşoare şi mai uşor de reparat. De asemenea, ele pot fi utilizate în condiţii de coroziune, în care armătura de sticlă nu rezistă, ca de exemplu la confecţionarea scruberelor destinate spălării gazelor rezultate la atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, unde se degajă acid fluorhidric şi fluosilicic.

Pentru degazarea şi dezoxidarea oţelului topit, recent s-a pus la punct un nou procedeu care constă în insuflarea de argon. Argonul este, de asemenea, folosit şi la protejarea suprafeţei metalelor de contactul cu atmosfera. Experimental, prin degazare cu argon s-a reuşit să se reducă conţinutul de oxigen al oţelului de la 25—100 p.p.m. cît rezultă prin procedeele convenţionale la 5—40 p.p.m.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Absorbţia oxizilor de azot în coloane cu talere perforate. La absorbţia oxizilor de azot într-un regim de spumare în coloane cu talere perforate au loc o oxidare parţială a oxidului de azot dizolvat în faza lichidă şi formarea de acid azotic în fază gazoasă. Asupra acestor procese, dimensiunea şi numărul de perforaţii de pe talere au o influenţă majoră.
Studiul influenţei dimensiunii şi a numărului de perforaţii de pe talere asupra procesului de absorbţie amintit a fost efectuat pe o coloană cu diametrul de 30 cm, calculul absorbţiei pe fiecare taler efectuîndu-se prin determinarea coeficientului C, care reprezintă raportul dintre scăderea presiunii parţiale a oxizilor de azot în urma transformării lor în acid azotic şi diferenţa dintre presiunile parţiale iniţiale şi de echilibru ale acestor oxizi.
Datele obţinute au permis să se stabilească că viteza de absorbţie a oxizilor de azot în soluţiile de acid azotic creşte simţitor cu micşorarea diametrului perforaţiilor şi cu mărirea distanţei dintre ele. În acest mod se obţin o scădere a dimensiunii bulelor de gaz şi o mărire a suprafeţei lor; creşte înălţimea stratului cu spumă, mărindu-se astfel suprafaţa de contact între gaz şi lichid.

Atroscenko, V. I., Konvisar, V. I. şi Ihvanenko, M. T. J. Prikl. Him., **38**, nr. 12 ian. 1965, p. 2 678–2 682.

Transmiterea unor fluxuri calorice de înaltă densitate la lichide în fierbere. În schimbătoare de căldură în care fluxurile de masă transmiţătoare de căldură nu suferă transformări de faze, densităţile fluxurilor calorice sînt de obicei de 5 000–10 000 W/m² suprafaţă încălzită. Spre deosebire de acestea, pe lichide în fierbere se pot transmite fluxuri calorice cu densităţi de pînă la circa 6.10^6 W/m² suprafaţă încălzită, fără ca diferenţele de temperatură să fie sensibil mai mari decît la alte schimbătoare de căldură. Dacă, însă, densitatea fluxului caloric atinge sau depăşeşte o valoare maximă, atunci modul de vaporizare se schimbă, ducînd fie la o ridicare bruscă de temperatură — chiar pînă la topirea suprafeţei de încălzire —, fie la o micşorare bruscă a densităţii fluxului caloric. Totuşi, se pot alege caracteristicile de rezistenţă ale evaporatorului, astfel încît fenomenele nedorite să fie evitate.
Se dau o serie de indicaţii pentru calcularea aparatelor.

Stephan, K. Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 2, febr. 1966, p. 112–117.

Despre absorbţia în paturi din corpuri de umplutură. Au fost efectuate cercetări în vederea stabilirii influenţei diferitelor tipuri de corpuri de umplutură asupra vitezelor de transfer de masă. De asemenea, s-a urmărit relaţia dintre randamentul raportat la volumul de reacţie şi transferul de masă. Cercetările efectuate cu sistemul sulfit de sodiu în soluţie şi oxigen au stabilit o oarecare superioritate a corpurilor de umplutură cilindrice, în special a inelelor Pall. Încercări de agitare efectuate cu acelaşi sistem au dat valori aproape identice pentru coeficienţii de transmitere a căldurii, chiar în cazul unui «strat turbulent» deasupra patului fix.
Se dau indicaţii pentru calcularea suprafeţei de schimb cu corpurile de umplutură cercetate. S-au realizat valori de 20–30% din suprafaţa de schimb disponibilă. Ţinînd seamă de coeficienţii de transfer de masă realizaţi în zona turbulentă, rezultă suprafeţe de schimb de 180–240 m²/m³, deci de 2–3 ori mai mari decît cele uzuale.

Teutsch, T. Chem.–Ing.–Tech., **37**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 224–1 229.

Interacţiuni între o umplutură granulată şi un gaz. Există două tipuri de interacţiuni între o umplutură granulată şi un gaz: transferul de căldură şi transferul de masă. Aceste două fenomene au fost analizate din punctul de vedere al numărului de etape succesive de transport (transport simplu şi dublu), precum şi din punctul de vedere al stărilor cinetice ale celor două medii (medii staţionare, proces discontinuu, proces în echicurent şi în contracurent). Pe baza generalizării relaţiei lui Ştefan, pot fi analizate şi cazurile la care stratul-limită este străbătut de un curent transversal convectiv. Ţinînd seamă că acest sistem generalizat de ecuaţii dă soluţii prea complicate, s-a calculat eroarea care apare la înlocuirea relaţiei lui Ştefan cu relaţia lui Fink.
Sînt date ca exemple de aplicaţie: calcularea vitezei de combustie într-un strat de cărbuni sau în flacără de praf de cărbune, uscarea izotermă a unor materiale poroase granulate la temperaturi de peste şi sub 100°C, evaporarea unor picături atomizate etc.
Aplicabilitatea formulelor derivate a fost dovedită prin exemple numerice, şi anume cu aceste formule s-au reconstituit parametrii de funcţionare cunoscuţi: *1)* eficacitatea unui recuperator de gaze reziduale care lucrează cu un agent de transmitere termică granulat şi *2)* lungimea unei flăcări de praf de cărbune.

Sasváry, G. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46**, fasc. 3, 1965, p. 263–310.

Sensibilitatea regimului reactoarelor chimice cu flux longitudinal. I. Influenţa parametrului lui Arrhenius E/RT asupra limitelor de sensibilitate. Pe baza unui criteriu de «sensibilitate» derivat dintr-o proprietate intrinsecă a profilului longitudinal de temperatură, într-un reactor, a fost determinată influenţa «parametrului lui Arrhenius», E/RT, asupra limitelor de sensibilitate a regimului de funcţionare în reactor.
Au fost calculate curbele-limită de sensibilitate pentru probleme cinetice particulare din domeniul parametrilor care caracterizează sistemul. Aplicîndu-se liniarizarea exponentului lui Arrhenius, se obţin limite de sensibilitate mai sigure. Totuşi, valorile obţinute în condiţiile examinate nu diferă prea mult de valorile calculate prin metoda liniarizării (cel mult cu 30%). Ecuaţiile cinetice considerate sînt simple; cu valorile numerice calculate cu ajutorul lor se pot aprecia valorile ce se pot obţine prin alte tipuri de cinetici mai complexe.

Dente, M., Cappelli, A., Buzzi Ferraris, G. şi Collina, A. Ing. Chim. Ital., **2**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 5–9.

Aparat pentru observarea şi fotografierea proceselor hidrodinamice în interiorul unui rotor «transparent» în funcţiune. A fost elaborat un dispozitiv de tip ESNF-1 pentru observarea şi fotografierea proceselor hidrodinamice în interiorul rotorului unui extractor centrifugal, care se roteşte cu o viteză de 500–3 000 rot/min. Acţiunea dispozitivului se bazează pe principiul efectului stroboscopic, care constă în aceea că dacă obiectul în rotaţie se iluminează cu lumină intermitentă cu o frecvenţă proporţională cu viteza de rotaţie, obiectul apare imobil.
Se prezintă schema de principiu şi piesele de bază ale dispozitivului, precum şi modul de lucru.

Bespolov, I. G., Elistratova, L. V. şi Ciujaikina, T. M. Him. i Neft. Maşinostroienie, nr. 1, ian. 1966, p. 8–9.

Aparat de difuziune de tip ciclon. S-a construit o coloană de difuziune de tip ciclon, care asigură un contact cu mult mai eficace între fazele lichidă şi gazoasă decît în coloanele obişnuite de difuziune, mărirea vitezei de trecere a reactanţilor reflectîndu-se favorabil asupra creşterii transferului de masă. Se dă schema coloanei ciclon şi se demonstrează, pe baza datelor experimentale asupra absorbţiei CO_2 şi NH_3 în apă, că noul tip de coloană este deosebit de convenabil în cazurile cînd coloanele cu umplutură şi cu talere nu pot funcţiona satisfăcător datorită înfundării.

Košecky, L. Chem. Průmysl, **16/41**, nr. 1, ian. 1966, p. 4–9.

Amestecarea longitudinală a unui material granulat care parcurge un cilindru rotativ. I. Descriere şi consideraţii teoretice. Se discută mişcarea şi amestecarea unor particule solide care se deplasează axial şi longitudinal într-un cilindru rotativ, parţial umplut, în diverse condiţii de lucru, şi se descriu morile cu bile, uscătoarele şi cuptoarele

rotative, amestecătoarele-tambur şi aparatele pentru aburirea cerealelor. În continuare se prezintă consideraţiile teoretice ale amestecării longitudinale şi modelul general al curgerii continue a granulelor printr-un cilindru rotativ.

Rutgers, R. Chem. Eng. Sci., **20**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 079–1 087.

Metodă de calcul al compoziţiei vaporilor într-un sistem cu trei componente cu, două faze lichide

Komarova, E. C. şi Kogan, V. B. J. Prikl. Him., **38**, nr. 12, dec. 1965, p. 2 690–2 694.

Difuzivitate în fază lichidă

Nienow, A. W. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 12, dec. 1965, p. 827–833.

Calculul aparatelor şi reactoarelor schimbătoare de masă, cu considerarea amestecării longitudinale a fazelor

Kaveţki, G. D., Planovski, A. N., Akopian, L. A. şi Zaharova, A. A. Him. i Neft. Maşinostroienie, nr. 1, ian. 1966, p.17–21.

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa tratamentului termic asupra modificării chimice ulterioare a silicagelului cu trimetilclorsilan, pentru cromatografia de gaze. Prin cromatografia de gaze se studiază influenţa temperaturii de calcinare preliminară a silicagelului asupra rezultatelor tratării chimice ulterioare cu trimetilclorsilan. Tratamentul termic pînă la 450°C nu influenţează modificarea chimică ulterioară, mărimile raportate la unitatea de suprafaţă ale volumelor de retenţie (benzen, metanol, acetonă, eter etilic, *n*-heptan) rămînînd constante. La creşterea ulterioară a temperaturii de calcinare descreşte mult concentraţia grupelor hidroxil libere pe suprafaţa silicei, ceea ce face imposibilă formarea unui strat suficient de dens de grupe trimetilsililice grefate pe suprafaţă. Ca rezultat, adsorbţia are loc preferenţial pe suprafaţa silicei însăşi; mărimile volumelor de retenţie cresc treptat apropiindu-se de cele pentru suprafaţa dehidroxilată.

Kiselev, A. V., Nikitin, I. S., Ciuikina, V. K. şi Scerbakova, K. D. J. Fiz. Him., **40**, nr. 1, ian. 1966, p. 140–143.

Relaţiile termodinamice între umectarea de imersie şi de adeziune. S-a efectuat o analiză termodinamică sistematică a adsorbţiei dintr-un fluid cu o singură componentă (lichid sau vapori) pe suprafaţa unui solid cu o singură componentă. Analiza se bazează pe tratarea gibbsiană a zonelor superficiale şi presupune că interfeţele sînt plane, fazele solide şi fluide sînt reciproc insolubile şi solidul este inert. Teoria se aplică apoi la interpretarea umectării de adeziune (unghiul de contact) şi de imersie (căldura de umectare). Se deduce o relaţie de tipul Gibbs-Helmholtz pentru valorile obţinute din măsurarea celor două tipuri de umectare. Această relaţie leagă unghiul de contact de temperatură.

Melrose, J. C. J. Colloid Sci., **20**, nr. 8, oct. 1965, p. 801–821.

Spectrele electronice ale diarilderivaţilor 1,4-divinilbenzenului. Pentru lămurirea mecanismului de formare a structurii vibratorii a benzilor electronice, s-au obţinut, după metoda Spolski, spectrale structurale de luminiscenţă la 77°K pentru derivaţii diarilici ai 1,4-divinilbenzenului, cu formula generală $R-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-R'$, în care R şi R' sînt nucleele fenilice, bifenilice, α,β-naftilice şi 9-antrilice. Se arată că caracterul periodic al spectrelor este determinat de apariţia unei progresii intense a frecvenţelor de vibraţie de valenţă ale grupei distrilice. Se descriu spectrele de absorbţie ale soluţiilor la temperatură obişnuită şi se analizează particularităţile benzilor electronice funcţie de structura moleculei, mai ales de caracterul conjugării π.

Nurmuhametov, R. N., Mileşina, L. A., Malkes, L. I. şi Şubine, L. V. Optika Spektr., **20**, nr. 1, ian. 1966, p. 36–41.

Studii spectroscopice asupra alcoolilor. VI. Legături de hidrogen intramoleculare în etanolamină şi *O*- şi *N*-derivaţii ei. S-au efectuat studii de absorbţie în infraroşu asupra etanolaminei într-un dizolvant inert, în condiţii în care se pot forma numai legături de hidrogen intramoleculare. Formarea legăturilor de hidrogen OH...N şi NH...O în etanolamină şi *N*-metiletanolamină, în soluţii diluate de tetracloretilenă, a fost urmărită prin dependenţa de temperatură a benzilor NH şi OH fundamentale.
Dintre cele trei forme identificate pentru fiecare compus, cea mai puţin stabilă prezintă o bandă distinctă, care arată că o grupă OH« determinată » este inclusă într-o legătură de hidrogen NH...OH intramoleculară.
Sînt prezentate şi discutate diferenţele de entalpii între forme. Ele sînt comparate cu cele găsite la echilibrele în 2-metoxietanolamină şi *N*,*N*-dimetiletanolamină.

Kreueger, P. J. şi Mettee, H. D. Can. J. Chem., **43**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 2 970–2 977.

Studiul tranziţiilor de fază în compuşii $LiNbO_3$ şi $LiTaO_3$. Au fost studiate structura şi proprietăţile electrice ale probelor mono- şi policristaline de $LiNbO_3$ şi $LiTaO_3$ într-un interval larg de temperaturi. La $LiTaO_3$ s-a observat o tranziţie segneto-electrică la temperatura Curie de 630°C. Datele experimentale, obţinute pe baza măsurătorilor dielectrice şi roentgenografice, şi studiul buclelor de histereză arată de asemenea că, spre deosebire de $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ este un segneto-electric « congelat ».
Studiul proprietăţilor dielectrice ale soluţiilor solide în sistemul $LiTaO_3-LiNbO_3$ a arătat că cu mărirea concentraţiei $LiNbO_3$ temperatura Curie creşte continuu. În probele cu 70%mol. $LiNbO_3$, temperatura Curie atinge 1 000°C, iar pentru $LiNbO_3$ ea este de ~ 1 200°C.

Şapiro, Z. I., Fedulov, S. A., Venevţev, I. N. şi Righerman, L. G. Kristallografiia, **10**, nr. 6, noiemb.-dec., 1965, p. 869–874.

Proprietăţile termice ale hidrocarburilor. 14. O nouă metodă pentru estimarea proprietăţilor amestecurilor. Pe baza celor mai recente date, se prezintă grafice pentru estimarea proprietăţilor fizice şi termodinamice generalizate ale amestecurilor. Se dau grafice pentru estimarea densităţii, factorului de compresibilitate, fugacităţii, entalpiei, entropiei şi energiei interne folosind temperaturile, presiunile şi factorii de compresibilitate reduşi.

Landis, E. K., Cannon, M. T. şi Canjar, L. N. Petr. Refiner, **44**, nr. 12, dec. 1965, p. 154–158.

Aplicarea spectroscopiei RMN de linii late la probleme ale chimiei anorganice

Rochow, E. G. Allg. Prakt. Chem., **17**, nr. 1, p. 43–47.

Cercetarea prin spectrometrie de masă a fotoionizării derivaţilor de benzen în domeniul spectral pînă la 885 Å

Akopian, M. E. şi Vilesov, F. I. J. Fiz. Him., **40**, nr. 1, ian. 1966, p. 125–133.

Descompunerea monomoleculară a clorurii de metil

Forst, W. şi Laurent, P. St. Can. J. Chem., **43**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 3 052–3 056.

CATALIZĂ

Proprietăţile acide şi structura unui catalizator solid de sulfat metalic. Schimbări în structura sulfaţilor de nichel la încălzire. Structura sulfatului de nichel tratat termic la diferite temperaturi de pînă la 550°C a fost studiată prin raze X, spectre RMN. şi RSE. şi prin spectroscopie în infraroşu, caracterizîndu-se natura locurilor acidice. La încălzirea $NiSO_4 . 6H_2O$ la 150–350°C se obţine, în principal, faza monohidrată, a cărei linie de reflecţie devine mai difuză, pe măsură ce se ridică temperatura. Liniile fazei anhidre devin mai nete la temperaturi de 300–400°C, cînd dezordinea şi tensiunea devin maxime, ca şi semnalul R.S.E. Banda de absorbţie în infraroşu se scindează, metalul central devenind coordinat. Intensitatea maximă a semnalului RMN. apare la 250°C. Locurile acidice active se formează prin intermediul unei structuri metastabile cu un orbital vacant la ionul de nichel.

Takeshita, T., Ohnishi, R., Matsui, T. şi Tanabe, K. J. Phys. Chem., **69**, nr. 12, dec. 1965, p. 4 077–4 084.

Cracarea cumenului pe catalizatorul de fosfat de calciu radioactiv. Se expun rezultatele obţinute la studiul comparativ al reacţiei de cracare a cumenului pe fosfat de calciu obişnuit şi al celui care conţine izotopii ^{45}Ca şi ^{32}P.
Radioactivitatea catalizatorului obţinut şi care a atins 87 mc/g nu influenţează felul şi numărul centrilor acizi ai fosfatului neutru de calciu. În prezenţa acestuia, cinetica cracării cumenului nu se schimbă în raport cu catalizatorul obişnuit.
Faptul că acelaşi catalizator îşi schimbă sensibil activitatea catalitică în urma procesului de radioactivizare în reacţia de

deshidratare a alcoolilor indică caracterul selectiv al influenței radioactivizării pentru diferitele reacții. Aceasta constituie o dovadă suplimentară a mecanismului homolitic al reacției de deshidratare a alcoolilor și a unui mecanism heterolitic al cracării cumenului în prezență de fosfat de calciu.

Balandin, A. A., Spițîn, V. I. și Dobroselskaia, N. P. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Him., nr. 12, dec. 1965, p. 2 095–2 100.

Despre fosfatul de bor. III. **Proprietăți catalitice la hidratarea etilenei.** A fost studiată influența diferiților parametri susceptibili la modificări asupra randamentului reacției de hidratare a etilenei la presiune obișnuită, în fază de vapori, cu catalizator fosfat de bor, avînd compoziția molară $P_2O_5/B_2O_3 = 1$. Rezultatele obținute arată că acest randament depinde de condițiile de lucru (temperatura, viteza spațială, compoziția amestecului de alimentare), precum și de caracteristicile fizice și chimice ale catalizatorului (granulația, porozitatea, aria superficială, aciditatea superficială, compoziția chimică).
Deși aceste caracteristici sînt foarte importante, determinantă pentru cataliză este aciditatea superficială.
Din comparare rezultă că conversiile obținute cu fosfat de bor sînt aproximativ de cinci ori mai mari decît conversiile obținute în aceleași condiții cu un catalizator industrial (acid fosforic pe suport de celit).

Giorgini, M. și Lucchesi, A. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 1, ian. 1965, p. 24–29.

CINETICĂ

Influența presiunii asupra cineticii și orientării la benzilările Friedel-Crafts. În cadrul cercetărilor cu privire la influența presiunii hidrostatice asupra substituțiilor aromatice electrofile, s-au studiat efectele cinetice și de orientare la o reacție Friedel-Crafts reprezentativă, și anume la benzilarea unui compus aromatic catalizată de clorura de aluminiu în soluție de clorură de benzil.
S-a găsit că, în cazul benzenului, constanta de viteză de ordinul doi a acestei reacții la 29,6°C este de două ori mai mare cînd presiunea crește de la 1 la 1 500 atm.
Aceeași schimbare de presiune nu influențează sensibil orientarea la substituția benzilică în toluen.

Coillet, D. W., Hamann, S. D. și Mc Coy, E. F. Australian J. Chem., **18**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 911–1 917.

O nouă metodă de analizare a datelor termogravimetrice. Se descrie o metodă nouă pentru obținere de parametri cinetici din curbe termogravimetrice. Metoda este simplă și poate fi aplicată la reacții care nu pot fi analizate prin alte metode. Se explică influența vitezei de încălzire asupra curbelor termogravimetrice.
Aplicația metodei a fost arătată la descompunerea oxalatului de calciu și la degradarea produsului nylon 6. Curbele experimentale, comparate cu curbele teoretice pe baza parametrilor cinetici obținuți prin analiză, arată o bună concordanță. Se discută de asemenea aplicabilitatea metodei la alte tipuri de analize termice, precum și posibilitatea extinderii ei la comportarea termică în cazul unor condiții variate de schimbări de temperatură.

Ozawa, T. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 881–1 886.

Determinarea vitezei tehnice reale de oxidare catalitică a bioxidului de sulf. Date fiind rezultatele nesatisfăcătoare obținute în urma aplicării ecuațiilor cunoscute pentru determinarea vitezei reale a oxidării catalitice a SO_2, s-a elaborat o metodă experimentală de determinare directă a vitezei de oxidare, care ia în considerație influența procesului de difuziune existent în condiții industriale. Au fost determinate caracteristicile cinetice ale reacției în domeniul de temperaturi cuprins între 380 și 640°C și la grade de conversie de 0–97%, stabilindu-se punctele de aprindere, curbele temperaturilor optime și curbele de viteză maximă de reacție în funcție de gradul de conversie.

Weychert, S., Kubinski, I. și Urbanek, A. Przemysl Chem., **45**, nr. 1, ian. 1966, p. 15–19.

Soluții pentru ecuațiile cineticii de coagulare. După ce se trece în revistă în mod succint teoria cineticii de coagulare a particulelor aflate în mișcare browniană, se discută relația dintre soluția clasică a lui Smoluchowski și soluție de similitudine cu ecuația cinetică. Trecînd rezultatul clasic sub forma unei soluții de similitudine, se obține o expresie exponențială simplă. Cu toate limitările teoretice, această expresie a relației Smoluchowski poate servi pentru a prevedea, cu suficientă precizie, repartiția dimensiunii practicilor într-un domeniu mai larg.

Hidy, G. M. și Lilly, D. K. J. Colloid Sci., **20**, nr. 8, oct. 1965, p. 867–874.

Studiul cinetic al polimerizării *trans*-pentadienei-1,3 în mediu de pentan, în prezență de litiu metalic. În continuarea unei lucrări precedente în care s-a studiat cinetica polimerizării *cis*-pentadienei-1,3, s-a urmărit variația vitezei de polimerizare a *trans*-pentadienei-1,3, sub influența litiului metalic, în funcție de concentrația monomerului, de concentrația catalizatorului și de temperatură.
S-a studiat totodată variația numărului centrilor activi în timp și în funcție de concentrația catalizatorului, stabilindu-se că acesta crește repede în perioada inițială a reacției, pentru a atinge ulterior o valoare-limită: 5,4 h^{-1}, care este de aproximativ cinci ori mai mare decît în cazul *cis*-pentadienei. Numărul mai mare de centri activi necesari procesului de polimerizare în cazul izomerului *trans* explică și perioada de inducție mai mare în cazul acesta. În ceea ce privește viteza propriu-zisă a polimerizării *trans*-pentadienei, aceasta este de circa cinci ori mai mare decît cea a izomerului *cis*.
Se descrie de asemenea separarea izomerului *trans* de cel *cis* prin sulfonarea amestecului lor și încălzirea sulfonei obținute, cînd se obține numai *trans*-pentadiena-1,3.

Friedmann, G., Brini, M., Deluzarche, A. și Maillard, A. Bull. Soc. Chim. France, nr. 12, dec. 1965, p. 3 636–3 638.

Studiul cinetic al reacției dintre crom (VI) și hidrochinonă. Reacția dintre ionul de crom hexavalent și hidrochinonă a fost efectuată în mediu de acid percloric și perclorat de litiu, în celule de absorbție de silice de formă cilindrică, gradul de avansare fiind urmărit pe cale spectrofotometrică; concentrația inițială a reactanților a fost de aproximativ $5-20.10^{-5}$ M.
Reacția studiată este de ordinul 1 în raport cu ambii reactanți în toate condițiile experimentale, ecuația cinetică fiind de forma: $-d[Cr(VI)]/dt = k'[Cr(VI)][H_2Q]$, în care H_2Q reprezintă concentrația hidrochinonei. S-a studiat de asemenea variația constantei de viteză a reacției în funcție de concentrația ionilor de hidrogen, de cea a $LiClO_4$ și de variația temperaturii. Energiile de activare pentru această reacție ($4,6 \pm 1,0$ și $5,2 \pm 0,9$ kcal/mol) sînt de același ordin de mărime ca energiile de activare pentru procesele de difuziune în soluții. Studiul cinetic efectuat nu oferă nici un argument în favoarea apariției unei stări intermediare în această reacție.

Sullivan, J. C. și French, J. E. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 23, dec. 1965, p. 5 380–5 382.

Mecanismul și cinetica cracării cumenului pe aluminosilicați cristalini

Kolesnikov, I. M., Tulupov, V. A. și Pancenkov, G. M. J. Fiz. Him., **40**, nr. 1, ian. 1966, p. 182–186.

Cinetica formării și disocierii complecșilor monocloruraţi ai cobaltului trivalent

Conocchioli, T. J., Nancollas, G. H. și Sutin, N. Inorg. Chem., **5**, nr. 1, ian. 1966, p. 1–5.

Cinetica îmbogățirii ilmenitului într-un clorurator cu strat fluidizat

Lakshmanan, C. M., Hoelscher, H. E. și Chennakesavan, B. Chem. Engn. Sci., **20**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 107–1 113.

Cinetica reacției hexacarbonilului de molibden cu donori π aromatici și olefinici

Werner, H. și Prinz, R. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 1, ian. 1966, p. 79–89.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obținerea și proprietățile $(SiO)_n$ și $(SiS)_n$. Alături de monoxidul de siliciu, monosulfura de siliciu apare în multe procese tehnice, cum ar fi reacția sulfurilor metalice cu Sio_2 și CO, a FeS cu ferosiliciul, ca produs secundar la fabricarea SiS_2 etc.

Se prezintă metodele de preparare a SiO şi SiS şi aparatura respectivă, metodele de analiză a celor doi compuşi, precum şi principalele lor proprietăţi fizico-chimice.
Pe baza unor consideraţii structurale teoretice şi a studiilor rooentgenografice şi electronomicroscopice, se emit o serie de ipoteze asupra structurii $(SiO)_n$ şi $(SiS)_n$.

Emons, H. H., Hellmold, P. şi Knoll, H. Z. Anorg. Allgem. Chem., **341**, nr. 1–2, dec. 1965, p. 78–87.

Hidroliza acidului pirofosforic catalizată de acizi. Hidroliza acidului pirofosforic în apă este catalizată de prezenţa acizilor tari şi este accelerată de prezenţa sărurilor în soluţie. S-au determinat coeficienţii de temperatură ai hidrolizei în acid sulfuric 1 *M*, cînd peste 90% din pirofosfat sînt nedisociate, şi în acid sulfuric 3,05 *M*, în care există numai acid pirofosforic nedisociat. Variaţiile constantelor de hidroliză şi ale parametrilor lui Arrhenius au dus la ipoteza că hidroliza acidului pirofosforic decurge conform mecanismelor din categoria A2.

Bunton, C. A. şi Chaimovich, H. Inorg. Chem., **4**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 763–1 766.

Obţinerea silicagelului luminiscent. Se descrie procedeul de preparare a silicagelului luminiscent cu adaos de luminofor, pe bază de silicat de zinc activat cu mangan. Silicagelul luminiscent serveşte pentru separarea cromatografică a substanţelor avînd un domeniu de absorbţie în ultraviolet de circa 254 m μ.

Pitra, J. şi Šterba, J. Chem. Listy, **59**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 462–1 464.

Complecşii metalici ai liganzilor ce conţin sulf, seleniu sau telur ca atomi donori.

Livingstone, S. E. Quarterly Rev., **19**, nr. 4, 1965, p. 386–425.

Studiul sorbţiei fierului (III) de către ioniţi din soluţii apoase şi metanolice diluate cu acid clorhidric şi acid percloric

Beliavskaia, T. A., Alimarin, I. P. şi Mikos, E. P. Vestn. Mosk. Univ., Him., Ser. II, nr. 6, noiemb.–dec. 1965, p. 71–73.

Sulful elementar recuperat din soluţiile amoniacale după absorbţie, în lumina cercetărilor efectuate cu microscopul electronic

Krupnik, T. Przemysl Chem., **45**, nr. 1, ian. 1966, p. 28–29.

SUBSTANŢE PURE

Eficacitatea comparativă a purificării aluminiului prin subcompuşi, cu ajutorul sărurilor halogenate. S-a cercetat puritatea aluminiului distilat în prezenţa unor săruri halogenate (NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ şi AlF_3) avînd rol de «transportori» ai impurităţilor. S-a stabilit că distilînd aluminiul o singură dată în prezenţa halogenurilor, se reduce de zeci de ori conţinutul impurităţilor. Temperatura optimă în zona de reacţie nu trebuie să depăşească 950°C. Efectul de purificare datorit adaosurilor de cloruri este mai accentuat decît cel datorită adaosurilor de fluoruri.

Pinciuc, I. M. şi Beliaev, A. I. Izv. Visşih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetn. Met., **8**, nr. 6, 1965, p. 51–56.

Tehnică de măsurare locală a rezistivităţii semiconductoarelor

Bryant, C. A. şi Gunn, J. B. Rev. Sci. Instr., **36**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 614–1 617.

Materiale anorganice cu structură ionică folosite pentru lasere

Kaminski, A. A. şi Osiko, V. V. Neorgan. Materialli, **1**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 049–2 085.

Ioni de cobalt tetravalent în α-Al_2O_3

Townsend, M. G. şi Hill, O. F. Trans. Faraday Soc., nr. 12, dec. 1965, p. 2 597–2 602.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Obţinerea oxidului de magneziu din dolomită şi leşiile reziduale de la prelucrarea carnalitei. S-a studiat posibilitatea obţinerii oxidului de magneziu din leşiile reziduale rămase după prelucrarea carnalitei, care conţin circa 30% $MgCl_2$, prin precipitarea MgO cu dolomită calcinată la 1 150°C. Oxidul de magneziu obţinut conţine 87–89% MgO şi circa 9% CaO şi poate fi utilizat ca adaos în tehnologia materialelor refractare pe bază de MgO, folosite în industria siderurgică.

Schroeder, J., Boron, K. şi Milewska, A. Prezemysl Chem., **45**, nr. 1, ian. 1966, p. 14–15.

Separarea fierului din acid fosforic tehnic. Prepararea diferitor fosfaţi condensaţi pentru anumite scopuri necesită un acid fosforic liber de fier şi de alte metale ce formează ioni coloranţi.
Se descrie un procedeu de separare a fierului trivalent din acid fosforic tehnic, care constă dintr-o extracţie lichid-lichid cu o soluţie benzenică de triizobutilfosfat, după ce în prealabil s-a adăugat acid clorhidric. Excesul de acid clorhidric, care nu a fost extras, este îndepărtat prin distilare în vid. În modul acesta se poate obţine un acid fosforic concentrat cu mai puţin de 0,001% Fe_2O_3. Concomitent cu Fe^{3+} sînt îndepărtaţi parţial CO^{2+}, Cu^{2+} şi As; nu sînt însă îndepărtaţi Ni^{2+}, Cr^{3+} şi Mn^{2+}.
Din compararea curbelor de extracţie spectrale ale extractelor obţinute prin tratarea cu o soluţie benzenică de triizobutilfosfat a unei soluţii de H_3PO_4 ce conţine Fe^{3+} şi a unei soluţii de HCl 8 *n* ce conţine Fe^{3+}, rezultă că fierul trivalent este extras sub formă de $HFeCl_4$ din soluţii de H_3PO_4–HCl (de compoziţie 1 volum HCl concentrat şi 9–10 volume H_3PO_4), precum şi din soluţii de HCl > 6 *n*.

Richter, H. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 12, dec. 1965, p. 718–720.

Procedee tehnologice îmbunătăţite la fabricarea sulfatului de aluminiu

Schmutzler, G. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 12, dec. 1965, p. 720–725.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Eficacitatea îngrăşămintelor complexe obţinute pe baza compuşilor ureoformaldehidici. În ultimii ani s-a pus la punct tehnologia unor îngrăşăminte concentrate cu azot în formă greu solubilă, dar accesibilă plantelor. Îngrăşămintele ureoformaldehidice conţin circa 38% azot, din care 20–25% în formă solubilă în apă.
Se prezintă pe scurt metoda de obţinere a acestor îngrăşăminte, caracteristicile lor agrochimice, precum şi o serie de date interesante asupra eficacităţii lor. Se discută influenţa componentelor iniţiale şi a tehnologiei de fabricare asupra eficacităţii biologice a acestor produse, precum şi aspecte comparative cu alte tipuri de îngrăşăminte complexe.

Blium, B. G. Agrohimiia, nr. 1, ian. 1966, p. 20–27.

Pătrunderea, translocaţia şi asimilarea fierului în plante

Ostrovskaia, L. K., Ovcearenko, G. A., Rastorgueva L. I. şi Petrenco, S. G. Agrohimiia, nr. 1, ian. 1966, p. 100–108.

ELECTROCHIMIE

Teoria electronilor încetiniţi în lichide. Problema electronilor încetiniţi din soluţii prezintă un deosebit interes, în special pentru cazul reacţiilor radiochimice şi biologice. S-au studiat problemele legate de mobilitatea electronilor în lichide polare şi s-au expus consideraţii asupra mecanismelor posibile de conductibilitate electrică. De asemenea, s-au făcut consideraţii calitative asupra variaţiei mobilităţii electronilor în funcţie de temperatură în lichide nepolare.

Dogonadze, R. R., Kuzneţov, A. M. şi Cernenko, A. A. Elektrohimiia, **1**, nr. 2, dec. 1965, p. 1 434–1 442.

Valenţa ionilor de aluminiu în timpul dizolvării anodice a metalului. Măsurătorile coulombometrice au arătat că aluminiul din amalgamele de aluminiu poate trece în soluţiile electroliţilor bazici numai ca ion trivalent. În soluţii apoase de NaOH, HNO_3, KNO_3 şi $K_2Cr_2O_7$, la densităţi de curent anodice cuprinse între 20 şi 300 mA/cm^2, pe suprafaţa alumiului se formează pelicule de culoare închisă, care se desprind în permanenţă şi se formează la loc. Examenul microscopic a arătat că acestea sînt alcătuite din particule de aluminiu metalic, cu diametrul de 10^{-5}–10^{-2} mm, în jurul cărora în soluţie se formează un înveliş de hidroxid de aluminiu.

Straumanis, M. E. şi Poush, K. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 185–1 188.

Electroreducerea polarografică şi preparativă a DL-aldehidei glicerice şi dihidroxiacetonei. Este examinată comportarea polarografică a aldehidei glicerice şi dihidroxiacetonei, explicîndu-se mecanismul electroreducerii lor pe electrozi de mercur. Reducerea aldehidei glicerice este însoţită de reacţii secundare, în special izomerizarea la dihidroxi-

acetonă. Curbele polarografice ale acesteia din urmă prezintă două trepte, corespunzătoare reducerii succesive la hidroxiacetonă şi acetonă. Înălţimea şi potenţialul de semiundă al celor două trepte sînt practic independente de *p*H (la *p*H = 7–12).

Fedoronko, M., Konigstein, J. şi Linek, K. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 12, dec. 1965, p. 4 297–4 306.

Studiul extracţiei hidrometalurgice şi al depunerii electrolitice a zincului şi cadmiului. II. Influenţa unor metale rare asupra electrolizei cadmiului. Cercetarea a fost aefectuată în vederea valorificării precipitatelor de cadmiu cu un conţinut ridicat de reniu şi taliu şi cu conţinut scăzut de germaniu, studiindu-se influenţa acestor impurităţi asupra condiţiilor de electroliză. Un conţinut de germaniu de pînă la 2 mg/l nu deranjeajă electroliza, chiar în prezenţa reniului şi a taliului; în schimb, prezenţa în electrolitul industrial a peste 30 mg/l reniu implică luarea unor măsuri rigide de prevenire a deranjamentelor, fiind recomandabilă o îndepărtare avansată a reniului înainte de electroliză. Taliul, chiar la concentraţii mai mari, rămîne în electrolit.

Lange, A. Erzmetall, **18**, nr. 12, dec. 1965, p. 612–618.

Controlul randamentului de curent la electroliza aluminiului după compoziţia gazelor anodice. În legătură cu problemele legate de automatizarea electrolizei industriale a aluminiului, a fost pusă la punct o metodă industrială pentru determinarea randamentului de curent faţă de metal, în funcţie de concentraţia bioxidului de carbon în gazele degajate la anod. Precizia metodei elaborate este suficientă pentru aplicarea acesteia în schemele de automatizare.

Gheorghevski, I. I. Izv. Vïsşih Ucebnïh Zavedenii, Ţvetn. Met., **8**, nr. 6, 1965, p. 57–62.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Incercări de valorificare a cenuşilor de pirită în R. P. Polonă. S-au efectuat încercări industriale de valorificare a cenuşilor de pirită din R. P. Polonă, avînd următoarea compoziţie: 40–50% Fe; 3–8% Zn; 0,5–2% Pb; 3–8% S; 2–5% CaO; 0,8–1,5% MgO; 1,8–4% SiO_2; 0,15–1,1% Al_2O_3; 0,2–1% As. În acest scop s-au tratat cenuşile amestecate cu minereu de fier şi cocs, în cuptor rotativ, realizîndu-se rezultate promiţătoare în cazul adăugării întîrziate a cocsului, cînd s-a obţinut un concentrat de fier cu un conţinut de circa 0,5% S.

Pajak, W. şi Cebula, J. Neue Hütte, **10**, nr. 12, dec. 1965, p. 732–735.

Extracţia germaniului din gudroanele cărbunilor de pămînt cu dizolvanţi organici

Houzim, V. şi Volf, J. Chem. Průmysl, **16/41**, nr. 1, ian. 1966, p. 1–4.

RADIOCHIMIE

Obţinerea unor indicatori radioactivi. A fost studiată posibilitatea obţinerii izotopilor radioactivi ^{47}Sc, ^{45}Ti, ^{47}Ni şi ^{67}Cu, în scopul utilizării lor drept indicatori. S-au ales: reacţia (γ, n) pentru obţinerea ^{45}Ti şi ^{57}Ni şi reacţia (γ,p) pentru obţinerea ^{47}Sc şi ^{67}Cu. Iradierea s-a efectuat pe un betatron, cu un fascicul de fotoni de 14–32 MeV. Ca ţinte s-au folosit oxidul de titan îmbogăţit în ^{46}Ti, nichelul metalic şi oxidul de zinc.

Se prezintă metodele de purificare a indicatorilor radioactivi obţinuţi, caracteristicile lor radiometrice, precum şi unele domenii de aplicare.

Rudenko, N. P. şi Kalinkina, O. M. Vestn. Mosk. Univ., Him., Ser. II., nr. 6, noiemb.–dec. 1965, p. 83–85.

Determinarea rapidă a ^{18}O în apă îmbogăţită, cu ajutorul unui osmometru cu termistoare pentru presiune de vapori

Lazzarini, E. Energia nucl. (Milano), **12**, nr. 12, dec. 1965, p. 639–641.

Mecanisme de reacţie radiolitice omogene sub iradiere continuă şi intermitentă

Burns, W. G., Barker, R., Lewis, B. A. şi York, E. J. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 12, dec. 1965, p. 2 689–2 700.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza Neniţescu a indolilor. Formarea indolilor izomeri. Sinteza indolilor după Neniţescu se bazează pe reacţia dintre *p*-benzochinone şi esterii β-aminocrotonici. Sintetizîndu-se după această metodă o serie de indoli, pentru a ajunge în final la indolochinonele respective, s-a constatat că pornind de la diferite 2-alchil-1,4-benzochinone se obţin, pe lîngă 5-hidroxi-6-alchilindoli-3-carboxilaţii, şi 7-alchilindolii respectivi, ceea ce nu a fost semnalat pînă acum. Cu toate că cel de-al doilea izomer apare, în general, în cantităţi mai mici decît primul, se pot semnala cazuri cînd ambii izomeri apar în cantităţi aproximativ egale, ca de exemplu la sinteza indolului pornind de la toluchinona şi etil-3-aminocrotonat. Efectuîndu-se o serie de sinteze cu diferiţi substituenţi alchilici ai benzochinonei şi ai grupei aminice a crotonatului, s-a ajuns la concluzia că raportul dintre cei doi izomeri amintiţi depinde de aceşti substituenţi. În nici unul dintre cazuri nu s-a identificat însă izomerul 5-hidroxi-4-alchilindolul.

Analiza amestecurilor de reacţie a fost realizată prin cromatografie gaz-lichid, spectre IR şi de rezonanţă paramagnetică.

Allen, G. R., Pidacks ,C. şi Weiss, M. J. Chem. Ind. (London), nr. 52, dec. 1965, p. 2 096–2 097.

Sinteze organice cu ajutorul compuşilor metalelor nobile. XX. Decarbonilarea clorurilor de acil şi a aldehidelor catalizată de paladiu şi relaţia sa cu reducerea Rosenmund. Din cloruri de acil, la 200°C, în prezenţă de cantităţi catalitice de paladiu se formează olefine, oxid de carbon şi acid clorhidric; se obţin cu randament de 80–90% nonene, respectiv heptene, din clorură de decanoil sau de octanoil. Cînd nu se pot forma olefine (clorură de benzoil, etc.) rezultă clorurile de aril sau de alchil (clorbenzen etc). La fel, decarbonilarea aldehidelor la amestec parafină-olefină şi oxid de carbon are un caracter general în prezenţa aceloraşi catalizatori. Reacţia este înrudită cu reducerea Rosenmund.

Tsuji, J., Ohno, K. şi Kajimoto, T. Tetrahedron Letters, nr. 50, dec. 1965, p. 4 565–4 568.

Dimerizarea izoprenului cu acid sulfuric apos. În prezenţa acidului sulfuric 40–50% iroprenul dimerizează la 20–30°C cu formare de eteri ciclici saturaţi şi nesaturaţi; se identifică 2,2,6-trimetil-6-vinil-, şi 2,2-dimetil-5-(-metilpropeniltetrahidrofurani, 1,4- şi 1,8-cineoli, terpinolen, dipenten, linalool, α,β,γ-teripineol şi *cis*- 1,8-terpin-monohidrat. Raporturile componentelor depind de condiţiile de lucru, în condiţii mai severe formîndu-se în special eterii saturaţi. Cea mai mare parte din produse se formează prin adiţii cap-coadă, urmate de hidratări şi ciclizări cu deshidratări.

Aikawa, T., Izutani, H., Shiihara, I. şi Sano, H. Tetrahedron Letters, nr. 49, dec. 1965, p. 4 457–4 464.

Fluorurarea compuşilor organici cu triflorură de clor. IV. Reacţia cloroformului şi a 1,1-difluor-1,2,2-tricloretanului (F 122) cu clor sau cu trifluorură de clor în fază gazoasă. Cloroformul reacţionează cu clorul şi cu F_3Cl între 100 şi 270°C mai uşor decît 1,1-difluor-1,2,2-tricloretanul (F 122) la care se face resimţită influenţa stabilizatoare a halogenilor în poziţia α faţă de atomul de hidrogen substituibil. Cloroformul este fluorurat uşor de F_3Cl, fără clorurare. La substituţia hidrogenului în F 122, raportul Cl: F în halogenul produsului de reacţie care derivă de la F_3Cl este 1:1, restul fluorului pierzîndu-se ca HF.

Cornils, B., Eckermann, R. şi Schiemann, G. Chem. Ber., **99**, nr. 1, ian. 1966, p. 172–177.

Chimia compuşilor organometalici ai acetilenei. I. Tetraetinilsilan, tetraetinilgerman şi unii etinilorganogermani substituiţi. Prin reacţia acetilurii de sodiu cu halogenuri organometalice ale grupei a IV-a în tetrahidrofuran se sintetizează mono-, di- şi tetraetinilderivaţii corespunzători, precum şi o serie de acetiluri organometalice disubstituite şi reziduuri polimerice. Se descriu obţinerea şi proprietăţile $Si(C{\equiv}CH)_4$, $Ge(C{\equiv}CH)_4$, $(C_6H_5)_2Si(C{\equiv}CH)_2$, $(C_6H_5)_2Ge(C{\equiv}CH)_2$, $(C_6H_5)_3GeC{\equiv}CH$, $(C_6H_5)_3GeC{\equiv}CGe(C_6H_5)_3$, $(HC{\equiv}C)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}Ge(C{\equiv}CH)_3$ etc. Reziduul de la prepararea tetraetinilgermaniului este extrem de exploziv. Natura produselor de reacţie indică disproporţionarea lentă în condiţiile de reacţie a monoacetilurii de sodiu în diacetilură.

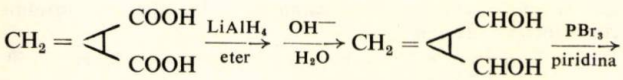
Davidsohn, W. şi Henry, M. C. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 1, ian. 1966, p. 29–34.

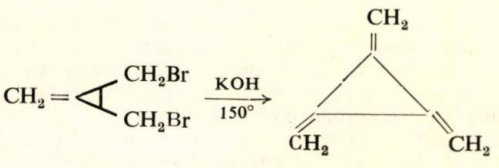
Prepararea trietilaluminiului lipsit de hidrură şi reacţia lui cu tetraclorura de titan. În vederea lămuririi mecanismului catalizei Ziegler pentru polime-

rizarea α-olefinelor s-au efectuat cercetări cu privire la reacţia dintre componentele catalizei, şi anume trietilaluminiul şi tetraclorura de titan.
În acest scop a fost preparat un trietilaluminiu lipsit de hidrură, prin distrugerea hidrurii de dietilaluminiu prin reacţia cu dietilzinc.
Referitor la reacţia dintre trietilaluminiu şi tetraclorura de titan, s-a constatat că are loc instantaneu o reducere a tetraclorurii de titan, indiferent dacă se lucrează cu trietilaluminiu pur sau impurificat cu hidrură de dietilaluminiu.
Trietilaluminiul tratat cu etilenă la temperatură şi presiune ridicată nu reduce tetraclorura de titan în condiţii obişnuite, chiar dacă conţine hidrură, ceea ce se explică prin împiedicarea sterică a grupelor alchil lungi.

Takashi, Y. şi Aishima, I. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 1 865–1 868.

Prepararea şi proprietăţile trimetilenciclopropanului. Se descrie pentru prima oară modul de obţinere a acestei hidrocarburi, care reprezintă un sistem cu conjugare similară cu cea a benzenului, asemănîndu-se cu acesta prin gradul de nesaturare, număr egal de atomi de carbon şi hidrogen şi o structură plană.
Trimetilenciclopropanul a fost obţinut din 2,3-*bis* (bromometil)–1-metilenciclopropan, care, la rîndul său, a fost preparat din acidul lui Feist, redus în prealabil la alcoolul respectiv cu hidrură de litiu-aluminiu:

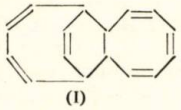


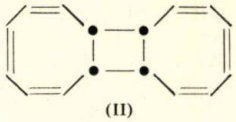


Dibromura, obţinută cu un randament de 30–45%, a fost introdusă picătură cu picătură într-un tub în formă de U, umplut cu KOH şi încălzit la 150°C, prin care se trece un curent de heliu, care antrenează triena formată într-o serie de vase de condensare răcite la –78°C. Randamentul în trimetilenciclopropan se ridică la 47% faţă de dibromură.
Triena astfel obţinută şi caracterizată prin spectrele IR, RMN şi de masă, este stabilă la –78°C timp de mai multe zile. Vaporii trimetilenciclopropanului, încălziţi la temperatura camerei, polimerizează, transformîndu-se succesiv într-un lichid incolor, un ulei vîscos şi o substanţă solidă de culoare galbenă. Acelaşi polimer galben precipită dintr-o soluţie de trimetilenciclopropan în CCl_4 la 0°C. În prezent se studiază natura acestei polimerizări care pare a avea loc după un mecanism Diels-Alder.

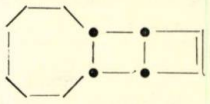
Dorko, E. A. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 23, dec. 1965, p. 5 518–5 520.

Structura ciclooctatetraenei dimere. La încălzirea ciclooctatetraenei la 100°C se obţin două substanţe dimere ale acesteia, $C_{16}H_{16}$, cu p.t. = 53°C, respectiv 76°C.
Pentru izomerul cu p.t. = 53°C, W.O.Jones a propus structura (I) care, după dovezile aduse de autorii prezentei lucrări, trebuie înlocuită cu structura (II).


(I)


(II)

Argumentarea în favoarea acestei structuri se bazează, între altele, pe hidrogenarea catalitică a dimerului cu p.t. = 53°C (absorbţie 6 mol H_2), pe ozonoliza în acid acetic şi oxidarea suplimentară cu perhidrol (se obţine acidul *cis*-ciclobutan-1, 2, 3, 4-tetracarboxilic), pe reacţia în mediu de benzen, la fierbere, cu o moleculă de ester dimetilic al acidului acetilendicarboxilic, pentru a da $C_{22}H_{22}O_4$, care, încălzită la 150°C, se descompune în esterul dimetilic al acidului ftalic şi o hidrocarbură lichidă cu structura:



O serie de alte reacţii şi stabilirea structurii substanţelor obţinute prin metode spectroscopice (UV şi RMN) au permis atribuirea acestui dimer structurii arătate.

Schröder, G. şi Martin, W. Angew. Chem., **78**, nr. 1, 1966, p. 117.

Formarea carbenelor din di- şi polibrommetani şi litiu metalic. În continuarea cercetărilor referitoare la căile de obţinere a mono- şi diclorcarbenelor din litiu metalic şi produsele de substituţie ale metanului cu clor în mediu de tetrahidrofuran, s-au studiat condiţiile de efectuare ale aceleiaşi reacţii înlocuind clorderivaţii cu di-, tri- şi tetrabrommetan. Reacţia dintre aceştia şi litiul metalic decurge în mediu de tetrahidrofuran cu mult mai energic decît în cazul clorurilor respective. Astfel, în cazul tribrommetanului, formarea dibromcarbenei începe la –60°C, iar în cazul monobromderivatului, la –20°C. Ca acceptor al bromcarbenelor s-a folosit ciclohexena, astfel încît în final se obţin derivaţii norcaranului. De exemplu, din tribrommetan sau tetrabrommetan se obţine ca produs principal 7,7-dibromnorcaranul, care, în prezenţa litiului metalic şi a tetrahidrofuranului, se transformă parţial în 7-tetrahidrofurilnorcaran. Formarea acestor ciclopropani se explică prin apariţia dibromcarbenelor ca produse intermediare de reacţie.

Nefedov, O. M. şi Ivaşenko, A. A. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1965, p. 2 209–2 212.

O nouă metodă de reducere parţială a alcoxibenzenilor

Pivniţki, K. K. şi Torgov, I. V. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1965, p. 2 227.

PETROCHIMIE

Obţinerea de olefine uşoare din gaze de cracare. În industria modernă sînt utilizate instalaţii pentru separarea etilenei şi a propilenei de înaltă puritate din amestecuri de hidrocarburi gazoase obţinute la cracarea termică a distilatelor de ţiţei. Se descrie aplicaţia unor tehnici de separare la temperatură joasă a etilenei şi propilenei din gaze de cracare. După indicarea etapelor de dezvoltare parcurse de acest proces, cu menţionarea cauzelor care au dus la îmbunătăţiri, sînt discutate diferitele metode de purificare şi separare a etilenei şi propilenei.

Charlesworth, P. L. Brit. Chem. Ing., **10**, nr. 12, dec. 1965, p. 834–839.

Obţinerea fenantrenului din motorinele sărace în sulf de la cracarea catalitică. Fenantrenul constituie o materie primă valoroasă pentru fabricarea fenoplastelor cu termostabilitate şi constante dielectrice ridicate. Prin extracţia cu piridină a materiei sărace în sulf obţinute la cracarea catalitică, cu p.f. < 500°C, rezultă un extract aromatizat, care poate servi la obţinerea fenantrenului şi a altor hidrocarburi prin hidrogenare la temperaturi ridicate pe catalizator aluminocobaltomolibdenic (sau în absenţa lui), la presiuni de 20–60 at şi temperatură de 700°C, în prezenţă de vapori de apă.
Faptul că fenantrenul se concentrează în fracţiunile mari pînă la 65% şi este liber de antracen permite separarea lui din hidrogenat prin metode simple (presare şi distilare).

Kriciko, A. A., Lozovoi, A. V., Mejlumova, A. I., Palcikov, G. F., Stepuro, S. I. şi Titova, T. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 12, dec. 1965, p. 10–14.

Dezalchilarea termică a toluenului, calea cea mai ieftină pentru benzen. Hidrodezalchilarea toluenului la benzen, la 675–700°C şi circa 40 at, decurge după o cinetică relativ simplă, de ordinul I faţă de toluen, cu o energie de activare de circa 55–60 kcal/mol. Faţă de hidrogen, reacţia este mai complicată, viteza de reacţie depinzînd de puterea

1/2 a presiunii parţiale a hidrogenului. În proces rezultă şi hidrocarburi aromatice grele (difenil, metildifenil, dimetildifenil), a căror formare limitează conversia la 75% pe trecere, cu randament în benzen de 98%. Se lucrează la rapoarte molare hidrogen-toluen de circa 2; se pot folosi şi amestecuri toluen-xilen. Benzenul obţinut este de o calitate deosebit de bună, cu punct de congelare 5,47°C şi interval de distilare de 0,3°C, cu puritate de peste 99,9%. Procesul se consideră ca deosebit de economic.

Feigelman, S., Lehman, L., Aristoff, E. şi Pitts, P. Petr. Refiner, 44, nr. 12, dec. 1965, p. 147–150.

Hidrogenarea catalitică a compuşilor cu oxigen la presiune de 250 at, cu amestec de azot – hidrogen. Într-o serie de procese de sinteză petrochimică, cum sînt sintezele din CO şi H_2, oxidarea hidrocarburilor parafinice, oxosinteza etc., se obţin amestecuri de compuşi cu oxigen, care – cu ajutorul hidrogenării selective – pot fi transformaţi în alcooli graşi superiori. Eficienţa utilizării amestecurilor menţionate în domeniul utilizării alcoolilor finali este determinată de procesul hidrogenării selective.

Într-o instalaţie semiindustrială a fost realizată hidrogenarea selectivă a unui amestec de compuşi cu oxigen obţinuţi prin sinteză din CO şi H_2 pe catalizatori de fier, utilizînd un amestec industrial de azot-hidrogen şi catalizatori industriali. Compuşii cu oxigen obţinuţi în această sinteză au fost distribuiţi între uleiul condensat şi apa de reacţie. Din ultima, aceştia se separă prin distilare sub formă de concentrat, cu 90% compuşi cu oxigen solubili în apă.

Prin hidrogenarea uleiului condensat cu catalizatori industriali Zn–Cr, Ni–Cr şi Cu–Cr, s-a constatat că ultimul permite să se obţină un produs hidrogenat mai pur, randamentul în alcooli fiind de minimum 92% din cel teoretic. Amestecul de azot-hidrogen (74% H_2 şi 25% N_2) a fost menţinut în instalaţie la 250 at. Temperatura la care s-a făcut hidrogenarea a fost cuprinsă între 250 şi 285°C. Ridicarea temperaturii la început duce la mărirea randamentului de alcooli, însă la temperaturi ridicate se produc reacţii secundare şi se reduce randamentul de alcooli.

Loktev, A. M. Neftepererabotka i Neftehim., nr. 11, noiemb. 1965, p. 21–24.

Oxidarea în fază lichidă a fracţiunii pentan-hexan obţinute din benzină primară cu reciclarea produselor de oxidare intermediare. La oxidarea fracţiunii 35–62°C din benzină se obţine un amestec complex de produse care conţin acizi. Din cauza prezenţei azeotropilor binari şi a celor cu compoziţie şi mai complexă, separarea componentelor pure din acest amestec este foarte anevoioasă. Pentru rezolvarea acestei probleme se reduce numărul produselor la un minim de componenţe mai importante. Pentru mărirea vitezei de reacţie şi a randamentului de produse utile, produsele de oxidare intermediare se readuc în zona de reacţie. Au fost făcute încercări de oxidare la temperatura de 180°C şi 50 at, luîndu-se ca materie primă fracţiunea 35–62°C din benzina primară, de compoziţie: 4% izopentan, 39,3% *n*-pentan, 54% izohexan şi 2,7% *n*-hexan. Procesul de oxidare s-a efectuat într-un reactor continuu în care s-a introdus benzină proaspătă, separîndu-se produsul oxidat, care a fost trecut într-o coloană continuă cu eficacitatea de circa 20 de talere teoretice. Dintre cele două fracţiuni separate, una pînă la 98°C şi alta peste 98°C, prima a fost reintrodusă în reactor pentru o nouă oxidare, iar a doua a fost trecută într-o a doua coloană de rectificare, în care s-a separat un concentrat de acizi apoşi cu limite de fierbere 98–160°C şi un reziduu cu punct de fierbere de peste 160°C. Reziduul a fost supus unei distilări în vid, separîndu-se o fracţiune 160–300°C care a fost din nou trimisă la oxidare.

Încercările au arătat că produsele finale ale oxidării fracţiunii 35–62°C din benzină primară cu recircularea produselor de oxidare intermediare sînt în special acizii formic, acetic şi propionic. Randamentul de produse utile atinge 80–90% faţă de benzina consumată în proces. Procesul de oxidare a benzinei cu recircularea produselor intermediare permite să se simplifice într-o măsură însemnată separarea produselor utile, care se reduce la separarea unui concentrat apos de acizi C_1–C_3.

Muşenko, D. V., Gvozovskii, G. N. şi Semenova, V. V. În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 10, nr. 11, noiemb. 1965, p. 12–15.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Principiile de obţinere a butadienei prin dehidrogenarea butanului şi butenei. Dintre metodele de obţinere a butadienei, monomerul cel mai important pentru fabricarea cauciucului sintetic, cea care se bazează pe procedeul de dehidrogenare a *n*-butanului şi *n*-butenei prezintă o importanţă majoră. Studiile pentru perfecţionarea acestui procedeu sînt în strînsă legătură cu o serie de aspecte teoretice ale catalizei în general, iar analiza cinetică şi termodinamică au adus o serie de îmbunătăţiri în transpunerea lui practică. În lucrare sînt analizate aspectele multilaterale ale acestei probleme, mai ales în ceea ce priveşte chimismul reacţiilor paralele şi succesive care au loc la dehidrogenarea acestor hidrocarburi, termodinamica şi cinetica reacţiilor, catalizatorii folosiţi, cît şi unele aspecte noi ale acesteia.

Studiul cinetic al reacţiei de hidrogenare în general şi în special al celei de dehidrogenare a butanului şi a butenelor a servit la fundamentarea bine cunoscutei teorii multiple a catalizei a lui Balendin.

Printre reacţiile secundare care au loc în proces, o atenţie specială se acordă reacţiei de cracare a amestecului iniţial, a izomerizării butanului şi butenei şi a reducerii diferiţilor oxizi de metale care intră în componenţa catalizatorilor.

În ceea ce priveşte studiile recente pentru găsirea de noi procedee, importantă este realizarea dehidrogenării hidrocarburilor parafinice în diolefine în prezenţă de iod, cît şi cea în prezenţă de oxigen, pe catalizatori de Fe_3O_4 cu adaos de LiOH sau pe un amestec de halogenuri de metale.

Tiuraev, I. I. Usp. Him., 35, nr. 1, ian. 1966, p. 119–149.

Obţinerea alcoolilor graşi din produsele de oxidare a parafinelor solide. Se descriu încercările efectuate pentru recuperarea alcoolilor graşi C_{10}–C_{20} din produsele nesaponificabile secundare, obţinute la oxidarea parafinelor. Se prezintă schema tehnologică şi parametrii procesului de extracţie ai acestor fracţiuni cu metanol. S-au utilizat agitatoare cu funcţionare discontinuă şi filtre rotative de vid pentru îndepărtarea compuşilor macromoleculari solizi. După extracţia produselor nesulfonabile, fracţiunile de alcooli graşi tehnici C_{10}–C_{16} şi C_{17}–C_{23} reprezintă o materie primă adecvată pentru fabricarea detergenţilor. Procedeul descris este economic şi poate fi inclus în schema generală de prelucrare a parafinelor solide.

Rapaport, I. B., Jarova, E. I., Velizarieva, N. I., Griaznova, N. N., Gubenko, I. B. şi Moşkin, P. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 10, nr. 12, dec. 1965, p. 18–22.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Sinteza polialchilcarboransiloxanilor. O dată cu descoperirea unei noi clase de combinaţii organice ale borului – carboranii –, a devenit posibilă şi obţinerea de noi polimeri care conţin grupe carboranice.

În lucrare se descrie obţinerea unor polimeri noi din clasa carboransiloxanilor, şi anume polialchilcarboransiloxanii, pe baza reacţiei dintre polialchilhidrosiloxanul şi izopropenilcarboranul, la care gradul de substituţie al hidrogenului activ din polialchilhidrosiloxanul cu grupele carboranice poate varia între anumite limite după raportul dintre reactanţi.

Drept polialchilhidrosiloxan s-a folosit polietilhidrosiloxanul. Această reacţie are loc la temperaturi cuprinse între 200 şi 300°C, presiuni mai mari decît cea atmosferică contribuind la creşterea vitezei acesteia.

Polietilcarboransiloxanii obţinuţi se prezintă sub formă de lichid vîscos, transparent, cu greutatea specifică între 1,005 şi 1,04 g/cm³, după gradul de substituţie a hidrogenului activ din polialchilsiloxanul folosit. Cu creşterea acestuia se ameliorează şi stabilitatea termică a polimerului.

Sobolevski, M. V., Jigaci, A. F., Grinevici, K. P., Sarisvili, I. G., Siriatskaia, V. N. şi Kozîreva, E. M. Plasticeskie Massî, nr. 1, ian. 1966, p. 21–23.

Polimerizarea metacroleinei în emulsie-suspensie

Andreeva, I. V., Koton, M. M., Ghetmanciuk, I. P. şi Tarasova, M. G. J. Prikl. Him., 38, nr. 12, dec. 1965, p. 2 740–2 744.

MEDICAMENTE

Cercetări experimentale asupra unui nou antibiotic: gentamicină. Gentamicina, a cărei formulă moleculară este $C_{17-18}H_{34-36}N_4O_7$, formula structurală nefiind încă complet lămurită, aparţine grupei de antibiotice oligozaharidice.

Cercetările asupra activității antibacteriene a gentamicinei în vitro au arătat că concentrațiile minime de inhibare sînt cuprinse între 0,08 și 10 μg. Antibioticul are o acțiune bactericidă puternică, cu un larg spectru de activitate, care se extinde atît asupra germenilor gram-negativi cît și asupra celor gram-pozitivi. Sînt cuprinși chiar generatori de spori anaerobi și bacili rezistenți la acizi. Gentamicina este inactivă numai față de actinomicete, dermatofite, fungi de drojdie și de mucegai.
A fost studiată influența proteinelor, *p*H-ului, sărurilor și tăriei inoculării asupra activității antibioticului. În mod special a fost determinată durata rezistenței la diferite concentrații de gentamicină.
De asemenea s-au efectuat, cu ajutorul testului Wartburg, curbe de respirație, funcție de doză, cu desfășurare bacteriostatică sau bactericidă.
La crearea pe cale artificială a unei rezistențe față de gentamicină in vitro, s-a observat că rezistența se dezvoltă foarte încet și în etape.
Gentamicina s-a dovedit a fi superioară kanamicinei și neomicinei la infecții bacteriene model, efectuate chemoterapeutic pe șoareci.

Hepding, L. și Wahlip, H. Arzeim.–Forsch., **16**, nr. 1. ian. 1966, p. 1–11.

Sinteza ala^1-ala^6-arg^8-vasopresinei și a ala^1-ala^6-liz^8-vasopresinei, precum și a (dezaminei-ala)^1 -ala^6-arg^8-vasopresinei și (dezaminei -ala)^1 -ala^6-liz^8-vasopresinei. Compușii arătați au fost preparați prin condensarea unei azide tripeptidice sau, respectiv, a unei azide propionildipeptidice cu o amidă hexapeptidică, ambele fragmente fiind sintetizate prin metode care exclud racemizarea. Aceste peptide reprezintă analogi ai arginin-vasopresinei, lisin-vasopresinei și derivaților lor dezaminați, în care ciclul este deschis, și atomii de sulf sînt substituiți prin atomi de hidrogen. Peptidele sintetizate nu au un efect inhibitor asupra acțiunii biologice a hormonilo naturali corespunzători.

Huguenin, R. L. și Guttman, St. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 8, dec. 1965, p. 1 885–1 898.

Cercetări asupra triazinelor ca agenți antidiabetici potențiali pentru administrare perorală

Suter, H. și Zutter, H., Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 8, dec. 1965, p. 1 940–1 944.

COROZIUNE

Influența *p*H-ului asupra vitezei de oxidare a fierului în soluții de săruri (KCl), funcție de temperatură. S-a studiat coroziunea fierului în intervalul de *p*H de la 2,0 la 12,0, la 50–90°C, în soluție de KCl 0–2,0 *N*. La ridicarea temperaturii pînă la 50°C, relațiile între viteza de oxidare a fierului, valoarea staționară pH_s a soluției și valoarea inițială pH_0 se deosebește puțin de cele de la temperaturi de 20°C, cu un salt redus al nivelului inferior al intervalului de independență al vitezei de pH_0, mai ales la soluții acide (pînă la $pH_0 = 6{,}0$). La ridicarea temperaturii la 70°C, în soluții diluate (KCl 0–0,001 *N*), intervalul de independență al vitezei de pH_0 se înregistrează. Are loc o scădere a vitezei la $pH_0 > 10{,}0$ și $pH_s > 8{,}0$. La 90°C scăderea vitezei cu creșterea pH_0 cuprinde un domeniu mai larg de pH_0 și se observă la toate concentrațiile sării fără a fi corelate cu o valoare staționară a *p*H-ului ($pH_s = 8{,}5–9{,}0$). Se emite ipoteza că relațiile observate sînt legate de variațiile în compoziția chimică a depunerilor separate pe suprafața metalului.

Lepin, L. K. și Vaivade, A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 1, ian. 1966, p. 107–113.

Pasivitatea fierului în soluțiile de acid clorhidric. Cu ajutorul diagramelor afinitate electrochimică – supratensiune s-a studiat sistemul Fe/H_2O,HCl, în vederea determinării pasivității fierului la valori ale *p*H cuprinse între 1 și 4. Studiul reacțiilor la electrozi și al curbelor de polarizare a arătat că la *p*H=4 este posibilă pasivizarea, datorită formării unei pelicule de oxid. La *p*H = 2, domeniul de pasivizare se reduce considerabil, iar la *p*H = 1 fierul trece în soluție sub formă de ion trivalent.

Brenet, J., Marcovič, T. și Atlič, E. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 040–1 044.

Rezistența aliajelor la coroziunea la temperaturi ridicate datorită produselor de combustie

Hopkins, B. E. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 025–1 033.

Cercetarea proprietăților de protecție ale inhibitorului de coroziune KX-2 și aplicațiile sale

Cen, N. G. și Feodorov, I. V. Ukr. Him. J., **31**, nr. 12, dec. 1965, p. 1 323–1 329.

LACURI ȘI VOPSELE

Despre aplicarea acetalilor și cetalilor ciclici în industria lacurilor. În ultimii ani, acetalii și cetalii ciclici au dobîndit o însemnătate crescîndă în industria chimică.
Sînt examinate rezultatele obținute la aplicarea derivaților 2,2-pentametilen-5-metilen-1,3-dioxolanului și 2,2-dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxolanului în sectorul lacurilor. Cercetări efectuate arată că acești compuși sînt foarte adecvați pentru modificarea unor sisteme de lacuri poliuretanice, epoxidice, alchilice și siliconice, precum și ca agenți de dispersie la prepararea unor paste.

Kasper, E. Plaste Kautschuk, **13**, nr. 1, ian. 1966, p. 45–51.

Cercetări asupra rezistenței continue la căldură a vopselelor. Ridicîndu-se problema în ce măsură temperaturi continue de circa 90 și 120°C, întîlnite deseori în practică, acționează asupra caracteristicilor de utilizare a vopselelor, s-a cercetat comportarea unor probe de vopsele cu diferiți lianți, timp de 1 600 ore, la 90 și 120°C. S-a observat că un lac pe bază de rășină siliconică a rămas nemodificat, pe cînd celelalte lacuri, cu excepția unui lac poliuretanic pe bază de izocianat alifatic, devin cu timpul galbene și chiar intens-brune. Cauciucul clorurat și ciclocauciucul devin casante începînd de la 90°C, iar rășina epoxid/amină sau cea poliester/stiren, începînd de la 120°C. Deși se decolorează, vopselele de poliuretani și de rășini alchidice își mențin puterea protectoare.

Berger, W. Farbe Lack, **72**, nr. 2, febr. 1966, p. 127–132.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Studiul policondensării acidului cianuric cu fenolul și aldehida formică. Rășinile obținute prin condensarea acidului cianuric cu aldehida formică în prezența diferiților catalizatori prezintă inconvenientul de a fi insuficient de hidrofobe și de a nu se dizolva în dizolvanți organici. Din această cauză s-a încercat obținerea unor rășini prin policondensarea acestor două substanțe împreună cu fenolul, folosind drept catalizator acidul clorhidric. Se obțin astfel rășini solubile în etanol, cu un conținut de azot între 5,4 și 10,3% și o masă moleculară între 480 și 1 360. Rășina se prezintă sub formă de masă amorfă friabilă și semitransparentă, a cărei structură devine mai compactă; ea se solidifică mai repede prin adăugarea de hexametilentetraamină.
Adăugarea de plastifiant, de exemplu dibutilftalat, are drept urmare o îmbunătățire a proprietăților elastice ale rășinii.
Printre caracteristicile fizico-mecanice ale acestei rășini se remarcă mai ales stabilitatea termică, datorită în special inelului triazinic. Caracterul aromatic contribuie la îmbunătățirea hidrofobicității și a proprietăților dielectrice ale rășinii.

Kabaibanov, V. și Alaminov, H. Plasticeskie Masî, nr. 1, ian. 1966, p. 19–21.

Complecșii catalitici *R*Mg*X*–$(CH_3)_2SO$ pentru polimerizarea nitrilului acrilic la temperaturi joase. Recent a fost arătată posibilitatea efectuării reacției de polimerizare a nitrilului acrilic la produse cu masă moleculară mare, în prezența combinațiilor organomagneziene, în mediu de dimetilformamidă (DMF). Aceasta formează cu compusul organo-metalic, la temperatură joasă, un complex catalitic activ de tipul *R*Mg*X* · DMF.
Extinzîndu-se reacția de polimerizare a nitrilului acrilic în prezență de compuși organomagnezieni în mediu de toluen cu

adaosuri de dimetilsulfoxid, s-a observat că la temperaturi joase se formează un complex catalitic asemănător, $RMgX.n(CH_3)_2SO$, în care $n = 1$ sau 2, cu activitate remarcabilă, obţinîndu-se astfel poliacrilonitrili cu mase moleculare pînă la 170 000 şi conversii pînă la 100%, cu viteze apreciabile. Toţi compuşii organomagnezieni folosiţi, amestec de iodură de butilmagneziu cu dibutilmagneziu, dibutilmagneziul ca atare şi clorura de butilmagneziu, au dat aceleaşi rezultate, concentraţia lor ridicîndu-se la 0,5—1,5 moli/l, în timp ce concentraţia dimetilsulfoxidului nu a depăşit 0,1 moli/l.

Ierusalimski, B. L. şi Kulevskaia, I. V. Vîsokomol. Soedin. 7, nr. 12, dec. 1965, p. 2 180—2 181.

Probleme interfaciale la răşinile sintetice întărite cu fibre de sticlă. Comportarea răşinilor sintetice, întărite cu fibre de sticlă, depinde într-o măsură decisivă de coeziunea dintre componente, condiţionată la rîndul ei de condiţiile interfaciale. Printre acestea, tensiunile specifice care apar la interfaţa răşină/sticlă au un rol hotărîtor, ele putîndu-se determina pe baza măsurătorilor de fotoelasticitate. Acestea oferă o cale nouă pentru aprecierea calităţii aderenţei dintre răşină şi agentul de întărire.
Se descrie în mod detaliat determinarea tensiunilor specifice interfaciale şi se analizează totodată influenţa tratamentului prealabil al sticlei, a naturii sale, a diametrului fibrei şi tensionării proprie a acesteia asupra naturii tensiunilor interfaciale.

Matting, A. şi Ehrenstein, G. Kunststoffe, 55, nr. 12, dec. 1965, p. 893—898.

ELASTOMERI

Influenţa inhibitorilor de oxidare asupra proceselor fizico-mecanice din cauciucuri. În timpul prelucrării cauciucurilor pe valţuri au loc o serie de procese ireversibile care schimbă structura şi, implicit, proprietăţile fizico-mecanice ale acestora.
Studiindu-se influenţa unor inhibitori clasici ai reacţiei de oxidare—aminele secundare aromatice—asupra proceselor care au loc în timpul plastifierii unui cauciuc poliizoprenic, s-a constatat că în cazul unor temperaturi ridicate, cînd procesul de oxidare devine determinant, rolul acestor inhibitori devine important. Efectul de inhibiţie creşte o dată cu efectul conjugării în aminele aromatice, fiind sensibil mai pronunţat la diamine.
În cazul plastifierii la temperaturi relativ joase, cînd rolul hotărîtor revine distrucţiei mecanice a cauciucului, rolul procesului de oxidare fiind neînsemnat, inhibitorii studiaţi nu mai exercită aceeaşi influenţă.

Anghert, L. G., Miheilova, G. N. şi Kuzminski, A. S. Vîsokomol. Soedin., 7, nr. 12, dec. 1965, p. 2 015—2 019.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a zirconiului cu 8-hidroxichinolină. Determinarea spectrofotometrică a cantităţilor mici de zirconiu se efectuează prin complexarea acestuia cu 8-hidroxichinolină (soluţie 5% în acetonă), extracţie repetată cu cloroform şi măsurarea absorbţiei, care indică un maximum la 386 mμ. Coeficientul de extincţie molară este de 14,700. Determinarea nu este îngreunată de prezenţa anionilor: clorură, sulfat, perclorat, tartrat, oxalat, fluorură. Fosfaţii prezenţi în cantităţi de peste 1,5 mg interferează, deranjînd spectrofotometrarea.

Van Sanken, R. T., Schlewitz, J. H. şi Toy, C. H. Anal. Chim. Acta, 33, nr. 6 dec. 1965, p. 593—596.

Separarea molibdenului de vanadiu prin extracţie cu acetat de amil. Se descrie o metodă pentru separarea şi determinarea molibdenului din amestecuri binare cu vanadiu. Ea constă în reducerea molibdenului şi vanadiului cu diclorhidrat de hidrazină, urmată de extragerea molibdenului din soluţii clorhidrice 7*n* cu acetat de amil. După separarea fazei apoase ce conţine vanadiu, molibdenul din extract este extras cu apă şi determinat cu metoda cu oxină, în cazul unor cantităţi mai mari de 5 mg, sau printr-o metodă colorimetrică, cînd cantităţile sînt sub 5 mg.
Vanadiul existent în faza apoasă este determinat, după cum există în cantităţi mai mari sau mai mici de 5 mg, titrimetric sau colorimetric.
Extracţia molibdenului nu este stînjenită de ioni de sodiu, aluminiu, cloruri sau fosfaţi. Ea este însă mai slabă în prezenţă de ioni de cupru şi fier; ionii de azotat şi de calciu o favorizează. Metoda propusă este simplă şi rapidă; ea poate fi aplicată pentru un domeniu destul de mare de concentraţii de vanadiu în molibden (10^{-4}—10^{-2} mg V în Mo).

Yatirajam, V. şi Prosad, R. Indian J. Chem., 3, nr. 12, dec. 1965, p. 544—546.

Analiza fluorescentă cu raze X a tehneţiului şi molibdenului în soluţie. În vederea dozării cantităţilor mici de tehneţiu s-a pus la punct un procedeu simplu şi nepericulos de analiză fluorescentă cu raze X în soluţie. Pentru a se evita contaminările radioactive, s-a construit o cuvă specială. Condiţiile de analiză s-au determinat cu ajutorul elementului înrudit neradioactiv molibden.
La concentraţii sub 1,0 mg Tc/ml, respectiv Mo/ml, compuşii solubili în apă sau dioxan se pot doza direct fără o prealabilă dezagregare chimică, folosind ca etalon o soluţie apoasă de pertehnat sau carbonil de tehneţiu (respectiv de molibden) în dioxan. Sensibilitatea metodei este de 4 μg Tc(Mo). Eroarea medie standard este de ± 0,4%.

Lux, F., Ammentorp-Sahmidt, F. şi Opavsky, W. Z. Anorg. Allge. Chem. 341, nr. 3—4, dec. 1965, p. 172—182.

Analiza prin cromatografie pe hîrtie a unor subproduse de la topirea alcalină a acidului benzensulfonic. Cromatografia pe hîrtie a produselor fenolice de la topirea alcalină a acidului benzensulfonic a pus în evidenţă ca subproduse: *o*-fenilfenol, *m*-fenilfenol, *p*-fenilfenol, *o,o'*-difenol, *o,p'*-difenol, *p, p'*-difenol, rezorcină şi cinci fenoli necunoscuţi, pentru care se propun structuri de difenoli izomeri monohidroxidifenilsulfone, monohidroxidifenileteri şi acid fenolsulfonic. Metoda poate fi aplicată cantitativ. Subprodusele nefenolice nu sînt detectate.

Gumprecht, D. L. J. Chromatogr., 20, nr. 3, dec. 1965, p. 546—555.

Determinarea fosfiţilor în hipofosfiţii metalelor alcaline. Au fost puse la punct condiţiile optime pentru determinarea iodometrică a fosfiţilor în hipofosfiţii alcalini şi anume: $pH = 7,3 \pm 0,2$, durata oxidării $\leqslant 30$ min, temperatura de lucru $\leqslant 15°C$. Se arată rezultatele unei serii de determinări care ilustrează precizia metodei.

Masalovici, V. M., Nikolaeva, E. P. şi Agasian, P. K. Zavodsk. Lab., 31, nr. 12, dec. 1965, p. 1 431—1 434.

Metodă titrimetrică rapidă pentru determinarea aluminiului. S-a elaborat o metodă pentru determinarea aluminiului din soluţii acide şi de aluminaţi, care se bazează pe formarea fluoroaluminatului insolubil. Conform metodei propuse, aluminiul aflat în soluţie este trecut în hidroxid, iar apoi se adaugă fluorura de sodiu cristalină. Rezultă fluoaluminatul de sodiu, insolubil în exces de fluorură de sodiu, iar hidroxidul alcalin format se titrează cu o soluţie de acid clorhidric, în prezenţă de roşu de metil. Durata determinării este de 8 min, iar abaterea faţă de metodele cunoscute nu trece de ±0,1—0,3%.

Socolovici, V. E. Zavodsk. Lab., 31, nr. 12, dec. 1965, p. 1 441—1 442.

Determinarea magneziului prin spectrofotometrie atomică de absorbţie după extracţie. A fost studiată extracţia complecşilor magneziului cu 8-hidroxichinolina şi 8-hidroxichinaldina înainte de determinarea prin spectrofotometrie atomică de absorbţie.
Extracţia are loc în metilizobutilcetonă. Extractul se introduce în flacără şi se măsoară absorbţia magneziului.
Metoda de extracţie cu 8-hidroxichinolină foloseşte la determinarea urmelor de magneziu în produse alcaline, cum ar fi saramura purificată, carbonatul şi bicarbonatul de sodiu, iar metoda de extracţie cu 8-hidroxichinaldină, la determinarea cantităţilor mici de magneziu în magneziul metalic şi aliajele sale cu aluminiul.

Suzuki, M., Yanagisowa, M. şi Takeuchi, T. Talanta, 12, nr. 11, nov. 1965, p. 989—996.

INFORMAŢII ECONOMICE

În Japonia se construieşte o instalaţie pentru fabricarea metilmercaptanului cu o capacitate de producţie de circa 500 t/an, folosind ca materie primă hidrogenul sulfurat rezultat ca subprodus la fabricarea sulfurii de carbon şi a tiocianaţilor. Metilmercaptanul rezultat va fi utilizat la fabricarea metioninei şi va înlocui produsul similar importat pînă în prezent din S.U.A. Prin realizarea acestei instalaţii se apreciază că se va reduce preţul de cost şi cel de vînzare al metioninei.

★

În S.U.A. se construieşte lîngă Houston (Tex.) o nouă instalaţie de acid sulfuric care va dispune de o singură linie tehnologică cu o capacitate de producţie de 2 000 t/zi. Instalaţia va fi în întregime automatizată şi va folosi drept catalizator de oxidare a bioxidului de sulf, pentaoxidul de vanadiu. Costul instalaţiei este evaluat între 3 şi 4 milioane dolari, iar durata construcţiei, montajului şi punerii în funcţiune este prevăzută a fi de un an de zile.

★

În R. S. F. Iugoslavia se prevede o extindere importantă a capacităţilor de producţie a îngrăşămintelor fosfatice. Ca urmare, în cursul perioadei 1965—1970 se va livra Poloniei un milion tone îngrăşăminte fosfatice. Măririle de capacităţi se vor face la uzinele de la Prahovo, Bor şi Majdanek. La Prahovo capacitatea de producţie a acidului fosforic va creşte la 130 000 t/an ce va fi utilizată la fabricarea a 150 000 t/an superfosfat, 300 000 t/an superfosfat triplu şi 10 000 t/an tripolifosfat de sodiu.

★

În R. P. Polonă uzina de cupru de la Lignice care a fost construită în perioada 1957—1959 se dezvoltă pentru a atinge în anul 1968 o capacitate de producţie de 60 000 t/an cupru electrolitic. Printre subproduse va rezulta şi o producţie de 68 000 t/an acid sulfuric.

★

În R. P. Ungară, în cursul anului trecut a fost pusă în funcţiune cea de-a treia instalaţie de acid sulfuric de la Combinatul chimic—Tisa. Acidul sulfuric produs de noua instalaţie este destinat fabricării de superfosfat pentru care s-a construit o instalaţie corespunzătoare.

★

În S.U.A., firma Goodyear şi-a mărit capacitatea de producţie de cauciuc poliizoprenic la 45 000 t/an. Un calcul aproximativ dovedeşte că pentru realizarea acestei producţii cu ajutorul plantaţiilor de cauciuc natural este necesară o suprafaţă de ordinul a 40 000 hectare.

★

În R. P. Polonă, investiţiile acordate industriei chimice în perioada 1961—1965 au reprezentat 12,4% din totalul investiţiilor acordate industriei. În această perioadă industria chimică profilată iniţial pe cărbune s-a orientat pe petrol.
Pentru perioada 1965—1970 se întrevede o largă dezvoltare a industriei chimice şi în mod deosebit a industriei produselor macromoleculare. Astfel, la nivelul anului 1970 se prevede o producţie de 30 000 t/an polistiren, 165 000 t/an clorură de polivinil, 100 000 t/an polietilenă şi 85 000 t/an cauciuc sintetic. Pentru anul 1975 producţia de cauciuc sintetic se prevede a atinge 105 000 t/an.

★

Producţia mondială de îngrăşăminte fosfatice a crescut în anul 1964/1965 cu 13% în comparaţie cu anul 1963/1964, atingînd 15,23 milioane t P_2O_5. Pe continente, dinamica producţiei în mii tone P_2O_5 a fost următoarea:

	1963/1964	1964/1965
Europa	7,01	7,75
Asia	1,19	1,58
Africa	0,34	0,39
America de Nord	3,68	4,04
America Latină	0,20	0,21
Oceania	1,02	1,16

★

Producţia mondială de agenţi de spălare a crescut în anul 1964 cu 2,1% faţă de anul 1963, atingînd 13,5 mil. t. Dintre aceştia agenţii de spălare sintetici au cunoscut indicii cei mai mari de creştere, pe plan mondial producţia lor crescînd cu 5,6% în 1964 în comparaţie cu anul 1963. Producţia totală de agenţi de spălare pe cap de locuitor a atins în medie pe plan mondial 4 kg/an. Repartizată pe continente situaţia este următoarea:

Europa	9 kg/cap de locuitor
America de Nord	18 kg/cap de locuitor
Australia	11 kg/cap de locuitor
Celelalte continente	1 kg/cap de locuitor

★

Ca urmare a studiilor demografice efectuate în ultimii ani sub egida Organizaţiei Naţiunilor Unite şi a prevederilor de creştere a populaţiei globului în următoarele decenii, marile concerne producătoare de îngrăşăminte chimice au iniţiat studii de perspectivă cu privire la dezvoltarea consumului mondial de îngrăşăminte. Din aceste studii se desprind următoarele previziuni:
Consumul mondial de îngrăşăminte azotoase, cu excepţia R. P. Chineză va atinge în anul 1969—1970 circa 24,2 mil. t. azot, ceea ce reprezintă în raport cu anul 1963—1964 un indice de creştere anual mediu de 10%. În aceleaşi premise consumul de îngrăşăminte fosfatice va atinge 18,4 mil. t P_2O_5, corespunzînd unui indice de creştere anual mediu de 6%. Nivelul consumului de îngrăşăminte potasice va fi de 14,4 mil. t K_2O cu un indice de creştere mediu anual tot de 6%.
Din acelaşi studiu rezultă că în următorii cinci ani în ţările în curs de dezvoltare cum ar fi cele din Asia cu excepţia Japoniei, ţările din Orientul Mijlociu, din America de Sud, precum şi cele din Africa, indicii de creştere ai consumului de îngrăşăminte chimice se prevăd a fi mai mari decît în ţările industrializate din Europa, America de Nord, Australia şi Japonia. Astfel, în timp ce în ţările în curs de industrializare creşterea medie anuală a consumului de îngrăşăminte azotoase este prevăzută a atinge 11%, în ţările industrializate această creştere este estimată la 9%. Pentru îngrăşămintele fosfatice creşterea medie este prevăzută la 11% în ţările în curs de industrializare faţă de 6% în ţările industrializate, iar pentru îngrăşămintele potasice 10% faţă de 5%. Deşi pentru ţările în curs de dezvoltare indicii de creştere ai consumului sînt mai mari, în tonaje, consumul va fi totuşi redus. Astfel, în timp ce în ţările industrializate consumul total de îngrăşăminte va creşte în perioada menţionată cu 16 515 000 t substanţă activă în ţările în curs de dezvoltare consumul nu va creşte decît cu 3 358 000 t, aceste din urmă ţări urmînd să consume la nivelul anului 1969—1970, circa 17% din cantitatea totală de îngrăşăminte chimice fabricate în lume.

★

Un studiu tehnico-economic de perspectivă cu privire la utilizările etilenei în S.U.A. prevede că la nivelul anului 1970 producţia de etilenă a acestei ţări va atinge 9 mil. t. Ca bază de materii prime se prevede că etilena se va orienta din ce în ce mai mult spre etan şi propan, părăsind treptat benzinele uşoare. Repartiţia consumului de etilenă la nivelul anului 1970 se întrevede a fi următoarea în mii t/an:

1 640	pentru polietilenă de densitate mică
660	pentru polietilenă de densitate înaltă
1 100	pentru oxid de etilenă
115	pentru alcool etilic
2 100	pentru dicloretan
1 600	pentru stiren
410	pentru compuşi de oxidare directă
370	pentru clorură de etil
385	pentru cauciucuri etilenpropilenice
270	pentru alcooli liniari

★

În industria italiană de medicamente personalul afectat cercetării reprezintă circa 10% din personalul total al acestei ramuri industriale. În prezent numărul de cercetători din industria de medicamente este de peste 2 300 care colaborează cu peste 900 de medici în experimentarea noilor medicamente. Cheltuielile de cercetare în industria de medicamente italiană ating anual 12 miliarde lire. Datorită acestor eforturi, Asociaţia industriilor chimico-farmaceutice din Italia face demersuri pentru legalizarea brevetării produsului pe o durată de 18—20 ani, considerînd că brevetarea procedeelor de obţinere a noilor produse nu este suficientă şi nu recuperează cheltuielile de cercetare.

★

În R. P. Bulgaria se va construi o uzină pentru fabricarea de fibre poliacrilice cu o capacitate de producţie de 9 000 t/an pentru care utilajele şi procedeul vor fi livrate de o firmă belgiană. Valoarea furniturii este estimată la 880 mil. franci belgieni.

★

Conform unui studiu recent efectuat de unul dintre constructorii de celule de electroliză, Hooker, se apreciază că în perioada 1966—1972 producţia mondială de clor se va dubla, atingînd 22 mil. t/an. Realizarea a peste 10 mil. t clor, capacitate instalată în aceşti şapte ani, implică un efort de investiţii de circa un miliard de dolari, considerînd că instalaţiile vor avea capacităţi zilnice de 50—500 t/zi. Din raport rezultă că prin aplicarea procedeului Hooker cu celule cu diafragmă la o instalaţie de electroliză cu o capacitate de producţie de 100 t/zi se pot economisi 2 mil. dolari investiţii în raport cu o instalaţie similară, cu celule cu catod de mercur. De asemenea, se afirmă că prin procedeul Hooker se pot economisi în comparaţie cu alte procedee 5 dolari/t clor.

★

În R. P. Polonă se va construi o instalaţie de separare a olefinelor obţinute prin piroliză cu o capacitate de producţie de 67 000 t/an etilenă şi 41 500 t propilenă. De asemenea este prevăzută şi o instalaţie de hidrogenare pentru obţinerea fracţiunii C_4. Aceste instalaţii vor fi livrate de firma Linde din R. F. Germană, cu care s-a contractat anul trecut şi o instalaţie de recuperare a etilenei.

★

În Africa de Sud se construieşte o instalaţie-pilot pentru fabricarea carbanilureei (biuret) pentru folosirea acestui produs ca adaos în hrana oilor şi a vitelor ca sursă de proteine în locul proteinelor naturale sau în locul ureei. Se afirmă că biuretul nu prezintă nici o toxicitate, şi că, pe baza cercetărilor biologice efectuate, el este asimilat tot atît de uşor ca şi proteinele naturale.
Procedeul de fabricare a biuretului constă din topirea ureei şi aducerea ei la temperatura indicată. Produsul astfel obţinut conţine o proporţie mare de biuret care se separă prin cristalizare. Cristalele sînt filtrate şi spălate pentru îndepărtarea urmelor de uree. Apoi produsul este granulat.

★

Un procedeu economic de fabricare de detergenţi biodegradabili şi cu putere mare de spălare a fost pus la punct în R. F. Germană, pe scară semiindustrială. El constă în sulfoxidarea parafinelor normale cu ajutorul bioxidului de sulf şi al oxigenului. Parafinele sînt introduse într-o coloană de reacţie răcită şi prevăzută cu mai multe lămpi de raze ultraviolete. Reacţia este iniţiată cu ajutorul acestor radiaţii. Ea decurge prin barbotarea unui amestec de bioxid de sulf şi oxigen. Produsele rezultate se separă în parafine sulfonate şi parafine nereacţionate care se reciclează. Produsele sulfonate sînt trecute în sare de sodiu.

★

Un interesant exemplu de eficienţă economică a fabricaţiei aluminiului a apărut recent în Australia. În anul trecut, Australia a produs circa 70 000 t alumină. Pentru creşterea producţiei de alumină la 175 000 t în anul 1971, în vederea realizării unei producţii de aluminiu pentru export, este necesară realizarea unei producţii corespunzătoare de sodă. Întrucît fabricanţii de sodă din Australia realizează acest produs la un preţ de cost mai mare decît preţul de vînzare internaţional, nu este posibilă asigurarea unei fabricaţii rentabile de aluminiu pentru export.
În această situaţie, guvernul australian a aprobat ca pentru producţia de aluminiu destinată exportului, alumina să fie fabricată cu soda importată, soda australiană urmînd să fie folosită numai la fabricarea aluminei destinate aluminiului ce se consumă pe piaţa internă.

★

Consumul mondial de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 18 068 mil. t azot în anul 1963/1964 la 20 207 mil. t în anul 1964/1965. Pentru anul 1965/1966 se prevede un consum mondial de 21 989 mil. t
Producţia mondială de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 18 222 mil. t azot în anul 1963/1964 la 20 264 mil. t în anul 1964/1965. Pentru anul 1965/1966 se întrevede o producţie mondială de 22 192 mil. t.
În anul 1964/1965 producţia şi consumul de îngrăşăminte azotoase, pe continente, exprimate în mii t azot, au fost următoarele:

	Producţie	Consum
Europa	10 415	9 173
Africa	283	605
America de Nord	6 037	5 960
America de Sud	578	732
Asia	2 926	3 650
Oceania	40	96

Consumul mondial de azot în alte scopuri decît îngrăşămintele a atins în anul 1964/1965 3 100 000, iar pentru anul 1965/1966 se întrevede un consum de 3 445 000 t.

★

În cursul acestui cincinal (1966—1970) producţia industrială globală a Uniunii Sovietice urmează să crească cu 50%, din care pentru producţia mijloacelor de producţie se prevede o creştere de pînă la 52%, iar pentru producţia bunurilor de consum o creştere de pînă la 46%. Producţia de energie electrică va creşte de la 507 miliarde kWh în 1965 la 840—850 miliarde kWh în 1970. Producţia de ţiţei va creşte de la 243 mil. t în 1965 la 345—355 mil. t în anul 1970. Producţia de îngrăşăminte chimice a Uniunii Sovietice se va dubla în cursul acestui cincinal urmînd să crească de la 31,3 mil. t unităţi convenţionale la 62—65 mil. t. Producţia de materiale plastice şi răşini sintetice va creşte aproape de trei ori, de la 821 000 t în anul 1965 la 2 100 000—2 300 000 t în anul 1970. Pentru producţia de fibre sintetice se prevede o dublare a capacităţilor, de la 407 mii t în 1965 la 780—830 mii t în 1970. Producţia de anvelope auto va creşte de la 26,4 mil. bucăţi în 1965 la 38—40 mil. bucăţi în 1970. Producţia de celuloză va creşte aproape de trei ori de la 3,2 mil. t în 1965 la 8,4—9 mil. t în anul 1970. În aceeaşi perioadă producţia de carton va creşte de la 1,45 mil. t la 4,2—4,5 mil. t, iar cea de hîrtie de la 3,23 mil. t la 5—5,3 mil. t. În cursul acestui cincinal producţia de utilaj chimic va creşte de la 384 mil. ruble în 1965 la 780—830 mil. ruble în 1970.
Printre sarcinile importante ce revin industriei sovietice în acest cincinal, sînt de semnalat următoarele:

— organizarea producţiei industriale de concentrate proteice pe bază de produse petroliere pentru creşterea animalelor;

— trecerea fabricaţiei de îngrăşăminte chimice pe parcursul cincinalului numai pe îngrăşăminte granulate sau neaglomerabile;

— lărgirea sortimentului şi îmbunătăţirea calităţii produselor chimice pentru protecţia culturilor;

— creşterea producţiei de cauciuc sintetic cu 120%, cea a acizilor graşi sintetici de peste trei ori şi cea a detergenţilor sintetici de aproape şase ori;

— creşterea duratei de utilizare a anvelopelor cu 50%.

În domeniul metalurgiei neferoase, se prevede o creştere a producţiei de aluminiu de 90—110% şi a producţiei de cupru şi de zinc cu 60—70%.
Pentru accelerarea progresului ştiinţific şi tehnic printr-o largă dezvoltare a cercetării şi a aplicării rapide a rezultatelor obţinute în producţie, se prevăd următoarele:

— dezvoltarea cercetării matematice, teoretice şi aplicate astfel încît să se asigure o largă aplicare a acestor metode în diverse sectoare ale ştiinţei şi tehnicii;

— extinderea studiilor asupra scoarţei terestre şi a legilor de repartiţie a minereurilor pentru depistarea unor noi resurse de materii prime;

— dezvoltarea cercetărilor în chimie pentru descoperirea de reacţii chimice noi, mai avantajose din punct de vedere economic şi pentru obţinerea de noi substanţe şi materiale.

★

Prima uzină din lume care foloseşte procedeul Ziegler pentru producerea de ciclododecatrienă (C.D.T.) a fost pusă în funcţiune la Mail, în R.F.G. Capacitatea iniţială a uzinei este de 6 000 t/an. Ciclododecatriena constituie materia primă pentru ciclododienă şi ciclododecanol, acid decandicarboxilic, laurolactamă şi polimerul său, poliamida C_{12}, comercializată sub numele de Vestamid.

★

În cadrul convenţiilor economice existente, R. D. Germană va livra U.R.S.S. în anul curent 100 de instalaţii pentru industria chimică.

Cărţi noi

KASTERINA, T. N. şi KALININA, L. S.

Analiza chimică a răşinilor sintetice şi a materialelor plastice. Traducere din limba rusă, Editura tehnică, Bucureşti, 1965, 310 p., 12 fig., 29 tabele, format 200 × 140 mm.

Dezvoltarea rapidă şi spectaculoasă a răşinilor sintetice şi a materialelor plastice în toate domeniile de activitate a necesitat, o dată cu creşterea producţiei acestora, şi asigurarea controlului de calitate a produselor. Diversitatea enormă de produse de sinteză realizate în acest domeniu a complicat şi mai mult problemele de control. Dacă pentru caracterizarea fizică a produselor metodele de control ridicau probleme mai simple, o standardizare a metodelor şi aparaturii necesare putîndu-se face mai uşor, pentru analizele chimice ale aceloraşi produse problemele erau mult mai complicate. Dificultăţile se datorau varietăţii mari de compuşi macromoleculari care constituiau « materialele plastice », prezenţei a doi sau chiar trei polimeri simultan, ingredienţilor. Din aceste cauze şi datorită importanţei deosebite a controlului analitic, metodele de analiză chimică trebuiau bine verificate, iar datele de literatură necesitau o examinare foarte atentă.

Lucrările celor două autoare sovietice au avut ca obiectiv punerea la punct a unor metode de analiză chimică a materialelor plastice şi răşinilor sintetice, care să intre în practica curentă. În cartea prezentată aceste metode sînt descrise, iar cele care nu au fost verificate de autoare sînt prezentate după datele din literatura de specialitate, acest lucru fiind arătat o dată cu sursele de documentare. În modul acesta cititorul interesat are posibilitatea să verifice metoda înainte de a o folosi.

Modul de expunere a metodelor de analiză este cel uzual: se arată reactivii, aparatura, unde este cazul, modul de lucru şi calculul necesar determinării. În fiecare caz sînt date indicaţii pentru aplicare, precum şi noţiunile teoretice asupra structurii respectivei clase de polimeri.

Metodele de analiză expuse în carte sînt clasificate în trei mari categorii: metode de analiză pentru produşi macromoleculari obţinuţi prin polimerizare în lanţ, metode de analiză pentru polimeri de policondensare şi metode de analiză pentru derivaţii celulozei. În prima categorie sînt cuprinse analizele polietilenei şi ale derivaţilor săi halogenaţi, ale polistirenului şi copolimerilor acestuia, ale alcoolului polivinilic şi ale derivaţilor săi, precum şi ale esterilor acizilor etilencarboxilici. Pentru produşii de policondensare se expun analizele răşinilor fenolformaldehidice, fenolrezorcinformaldehidice, ureo- şi melaminoformaldehidice etc. Tot aici sînt cuprinse analizele răşinilor poliesterice, poliamidice şi epoxidice. La derivaţii celulozei sînt date metode de analiză pentru esterii celulozei, eterii celulozei şi hidratul de celuloză.

Desigur că în carte nu au putut fi cuprinse analizele tuturor materialelor plastice şi ale răşinilor sintetice aplicate în practică, cum ar fi, de exemplu, polipropilenele, policarbonaţii, răşinile siliconice. De asemenea, ar fi fost foarte util ca în această lucrare de ansamblu să fie cuprinse metodele fizico-chimice de analiză (ca, de exemplu, analiza termodiferenţială sau analize spectrale).

Întrucît obiectul principal al cărţii a fost acela de a pune la dispoziţia analiştilor interesaţi o serie de metode de analiză a celor mai cunoscute produse livrate de industria de materiale plastice, şi ţinînd seamă de competenţa şi talentul de elaborare a autoarelor, traducerea în limba română a luc ării este binevenită în condiţiile dezvoltării rapide a acestei ramuri industriale în ţara noastră.

PURDELA, D. şi VÎLCEANU, R.

Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui. Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1965, 540 p., format 16 × 70 × 100 mm.

Lucrarea este o monografie cu caracter original, în care sînt prezentate, în mod sintetic, rezultatele cercetărilor întreprinse în domeniul derivaţilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui.

Problema de bază care imprimă o notă de originalitate monografiei se referă la contribuţiile privind relaţia deplasării chimice de rezonanţă magnetică nucleară p^{31} cu hidrolizarea şi sarcina electronică netă a atomului de fosfor.

Abordarea în acest mod a problemelor expuse a permis conducerea unor tratări cantitative, originale, referitoare la unghiurile de legătură, distanţele interatomice, căldurile de formare şi momentele electrice pentru o serie de compuşi ai fosforului.

Cunoaşterea deplasărilor chimice a permis conducerea unui studiu cantitativ asupra corelaţiei dintre bazicitatea fosfinelor şi hibridizarea atomilor lor de fosfor.

În monografie sînt integrate succint şi rezultatele lucrărilor cu caracter experimental, efectuate de D. Purdela, asupra esterilor fosforoşi. De asemenea sînt semnalate lucrări ale autorilor asupra reacţiei halogenurilor de fosfonitril cu amine aromatice în prezenţa clorurii de aluminiu, lucrări care duc la obţinerea unui nou tip de coloranţi şi intermediari.

Lucrarea cuprinde opt capitole. Primul capitol este concentrat asupra discuţiilor atomului de fosfat (structură electronică şi nucleară), legăturilor chimice şi datelor spectroscopice. Prezentarea rezonanţei magnetice nucleare include o excelentă conexiune a structurii cu deplasarea chimică, amplă, clară şi folositoare. Capitolul conţine o introducere succintă asupra reacţiilor chimice (efectul structurii asupra reactivităţii şi stereochimia reacţiilor de substituţie la fosfor) şi prezintă criteriile pentru o sistematizare a chimiei compuşilor organici ai fosforului.

Capitolul 2 este intitulat « Fosfine ». El conţine o parte denumită « Bazicitate », în care corelaţiile dintre tăria bazică a fosfinelor, constantele Taft ale substituenţilor şi hibridizarea fosforului calculată din deplasarea chimică R.M.N. a p^{31} procură o bază pentru identificarea de fosfine cu sarcină electronică netă mai mică şi mai mare decît + 1 la fosfor (a cărui pereche de electroni neparticipanţi apare ca un substituent cu sarcină electronică negativă).

Capitolul 3 este consacrat compuşilor fosfinoşi, fosfonoşi şi fosforoşi, îndeosebi celor conţinînd oxigen, sulf, azot sau halogeni ataşaţi la fosfor, care sînt printre cei mai importanţi şi tipici din aceste clase.

Capitolele 4 şi 5 descriu compuşii cuaternari de fosfoniu şi, respectiv, fosforanii (compuşii de cvasifosfoniu şi pentaori ganofosforanii).

Capitolul 6 tratează despre « alchilidenfosforani şi compuşi similari ».

În capitolul 7 sînt descrişi compuşii fosfinici, fosfonici şi fosforici, precum şi aplicaţiile de interes practic ca insecticide, plastifianţi, adaosuri petroliere, agenţi de flotaţie, agenţi activi de suprafaţă şi dizolvanţi. Pe de altă parte, legătura esterică fosfatică organică este unul dintre tipurile cele mai abundete şi mai importante dintre legăturile chimice din moleculele găsite în celulele vii.

Ultimul capitol se ocupă cu compuşii heterociclici şi homociclici, care conţin în sistemul ciclic cel puţin un atom de fosfor.

În lucrare se subliniază importanţa practică a numeroşilor compuşi ai fosforului în diverse domenii de aplicabilitate: în agricultură (insecticide, ierbicide, defolianţi, fungicide etc.), în industria chimică (plastifianţi, materiale plastice termorezistente etc.), în industria extractivă (agenţi de flotaţie), în industria petrochimică (adaosuri pentru îmbunătăţirea calităţii benzinelor şi uleiurilor lubrifiante), în industria textilă (ignifugarea ţesăturilor) etc. Sînt subliniate, de asemenea, aplicaţiile moderne ale compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui în chimia analitică şi în special în chimia organică de sinteză.

Lucrarea cuprinde peste 2 000 de note bibliografice.

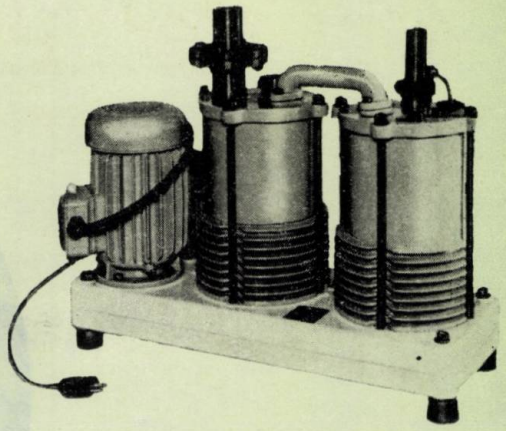
REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

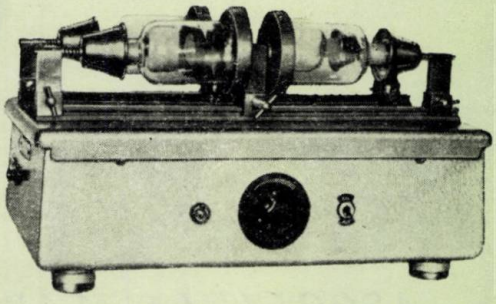
ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

ILM LABOR

SIGURANŢĂ ÎN EXPLOATARE
CONSTRUCŢIE SOLIDĂ
DESERVIRE SIMPLĂ



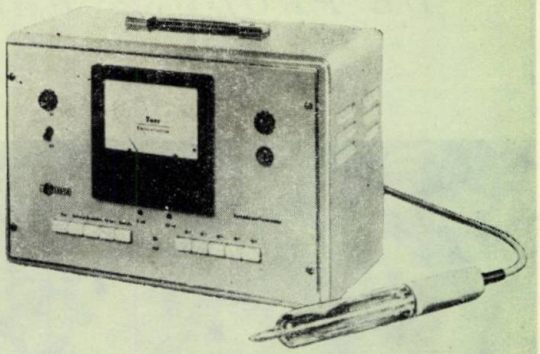
Pompă de vid rotativă tip Z 30



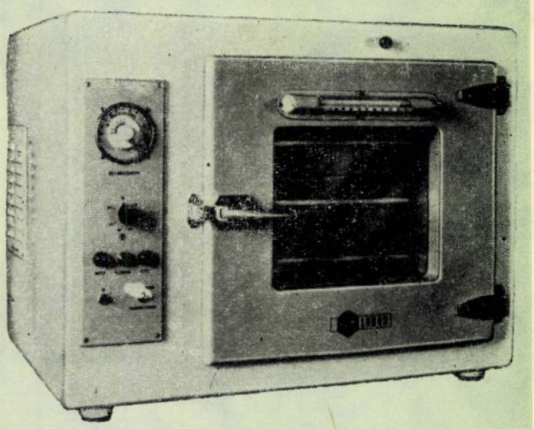
Maşină electronică universală de scuturat

Utilajele de laborator de la VEB Labortechnik—Ilmenau sînt auxiliare sigure şi de neînlocuit în rezolvarea problemelor din ştiinţă, cercetare, controlul producţiei şi al calităţii.
Ele sînt alcătuite din următoarele grupe principale:

TEHNICA VIDULUI
TEHNICA DE ANALIZE
INSTALAŢII DE DEIONIZARE
APARATE GENERALE DE LABORATOR



Vacuummetru de ionizare IVM 04



Etuvă bacteriologică tip BS 63

VEB LABORTECHNIK, ILMENAU (THÜRINGEN)

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft

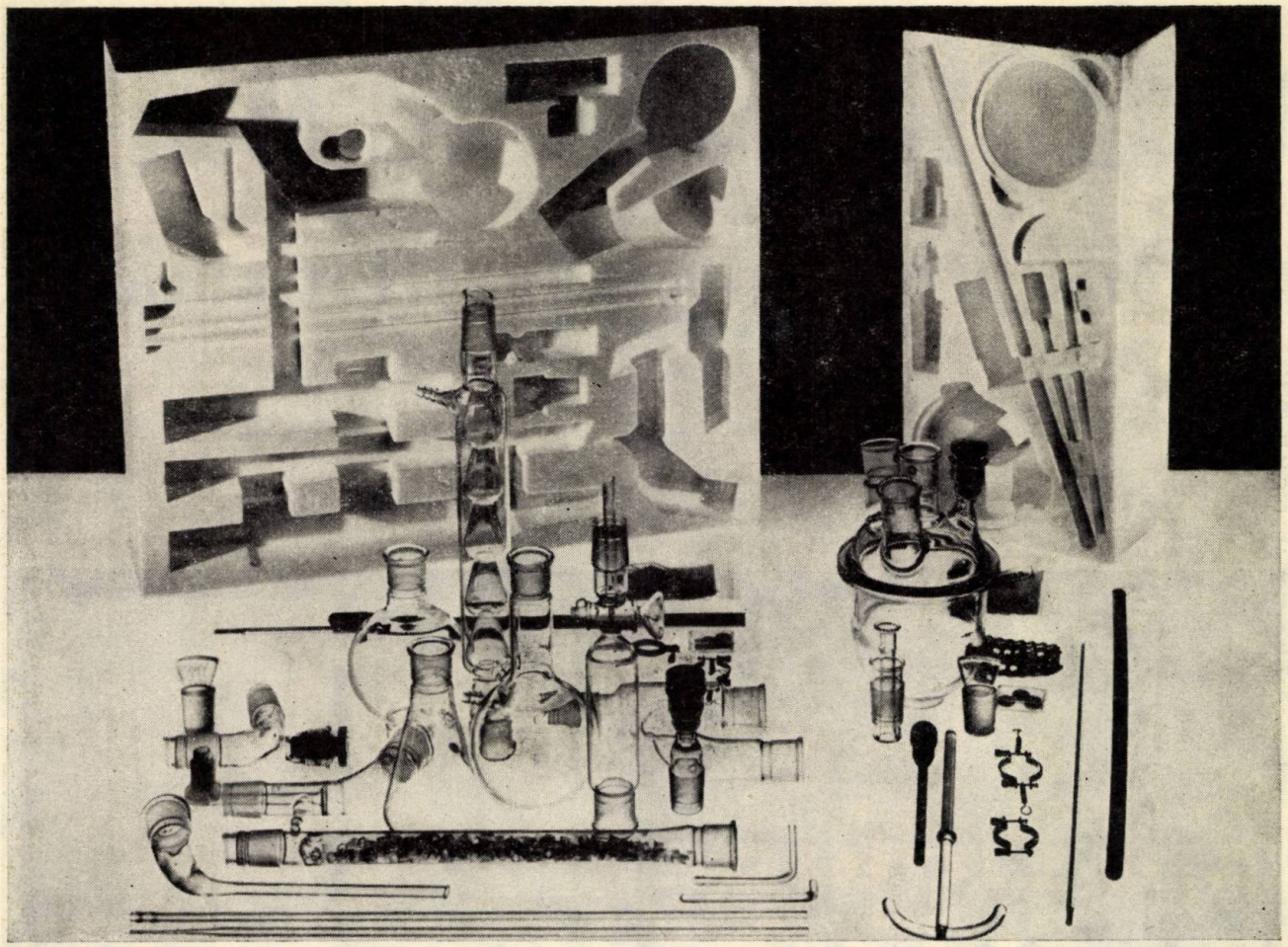
Feinmechanik-Optik m. b. H.
102 Berlin, Schicklerstrasse 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

GERMED

ASOCIAȚIA MĂRCILOR
DE PRODUSE FARMACEUTICE ȘI CHIMICE

117 Berlin • Telex 011674 • Republica Democrată Germană

MEDICAMENTE
pentru:
Medicină umană
Stomatologie
Medicină veterinară



O casetă cu posibilităţi multiple

Folosind piesele interşanjabile „PYREX" cîştigaţi timp. Toate elementele pot să se combine între ele. Ele sînt disponibile imediat, uşor de manevrat şi protejate fiecare în locaşul ei. Aceste piese permit să se construiască cea mai mare parte din instalaţiile de laborator curente.

Cereţi catalogul la:

SOVIREL

FRANCE—27 rue de la Michodière—Paris 2-ème
Tél. 742.23.49

FRANCE

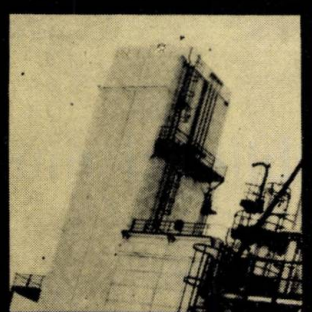
gazele foarte pure

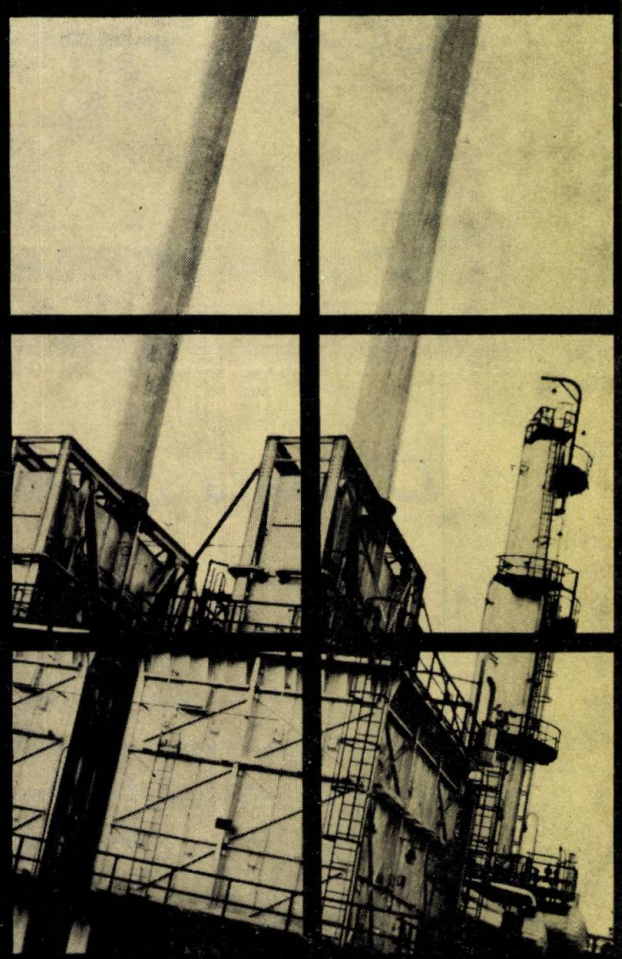
materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE





AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impurităti : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă ($C_2 H_2$ = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din productia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

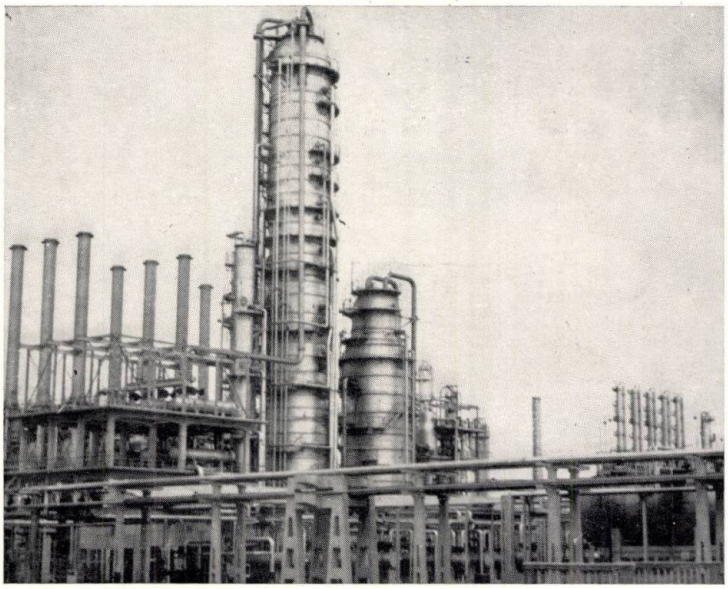
FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B.P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél.: VICTOR 2.5431 - Telex: AIRLIQUID M.T.L. 01-2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione, 73-MILANO.
începînd din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél.: 315.151 à 315.155 - Telex: OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél.: 67.5501 MINATOGAWA-Telex: 354-62 T.S.K.K. KOB

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT



INDUSTRIALEXPORT

assure grâce aux Instituts et aux Usines spécialisés de Roumanie, la construction de FABRIQUES ET d'INSTALLATIONS CHIMIQUES en effectuant à cet effet:

- les travaux de recherche;
- l'élaboration des projets;
- la livraison d'équipement et d'outillages;
- le montage et la mise en fonction des installations:
- la formation du personnel local d'exploitation

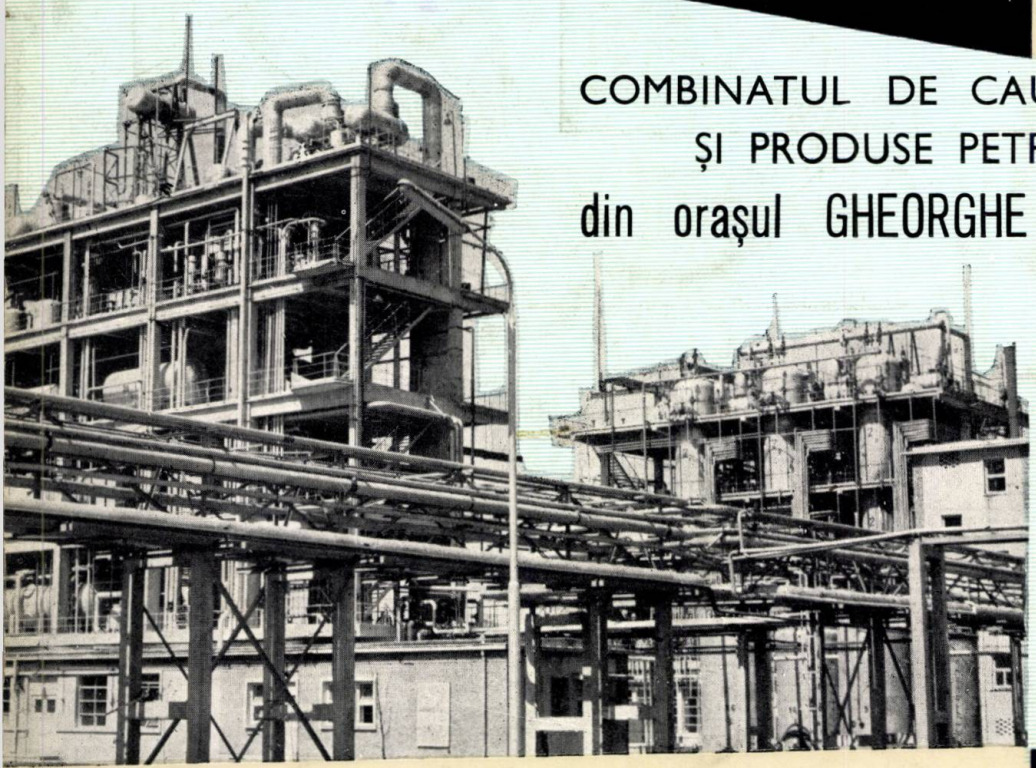
INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST—ROUMANIE

2, Rue Gabriel Péri ✦ Téléphone 116 — Telex 114

fenol

Pentru industria materialelor plastice, fabricarea fibrelor artificiale, sinteza coloranților și semifabricatelor

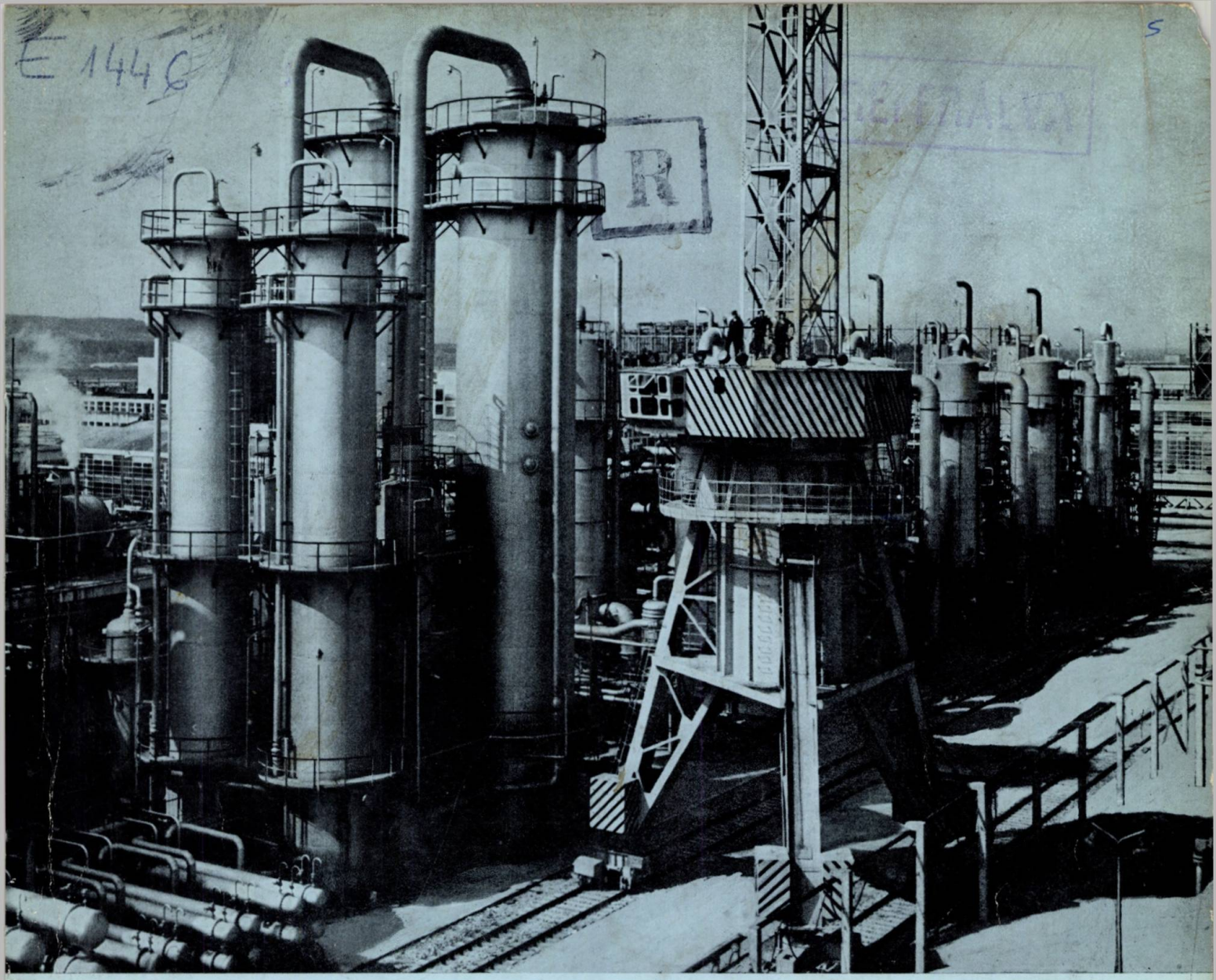


COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC
ȘI PRODUSE PETROCHIMICE
din orașul GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

Dizolvant în industria lacurilor și vopselelor, pentru fabricarea peliculelor cinematografice, a mătăsii artificiale, a sticlei organice și a substanțelor organice.

acetona

E 1446



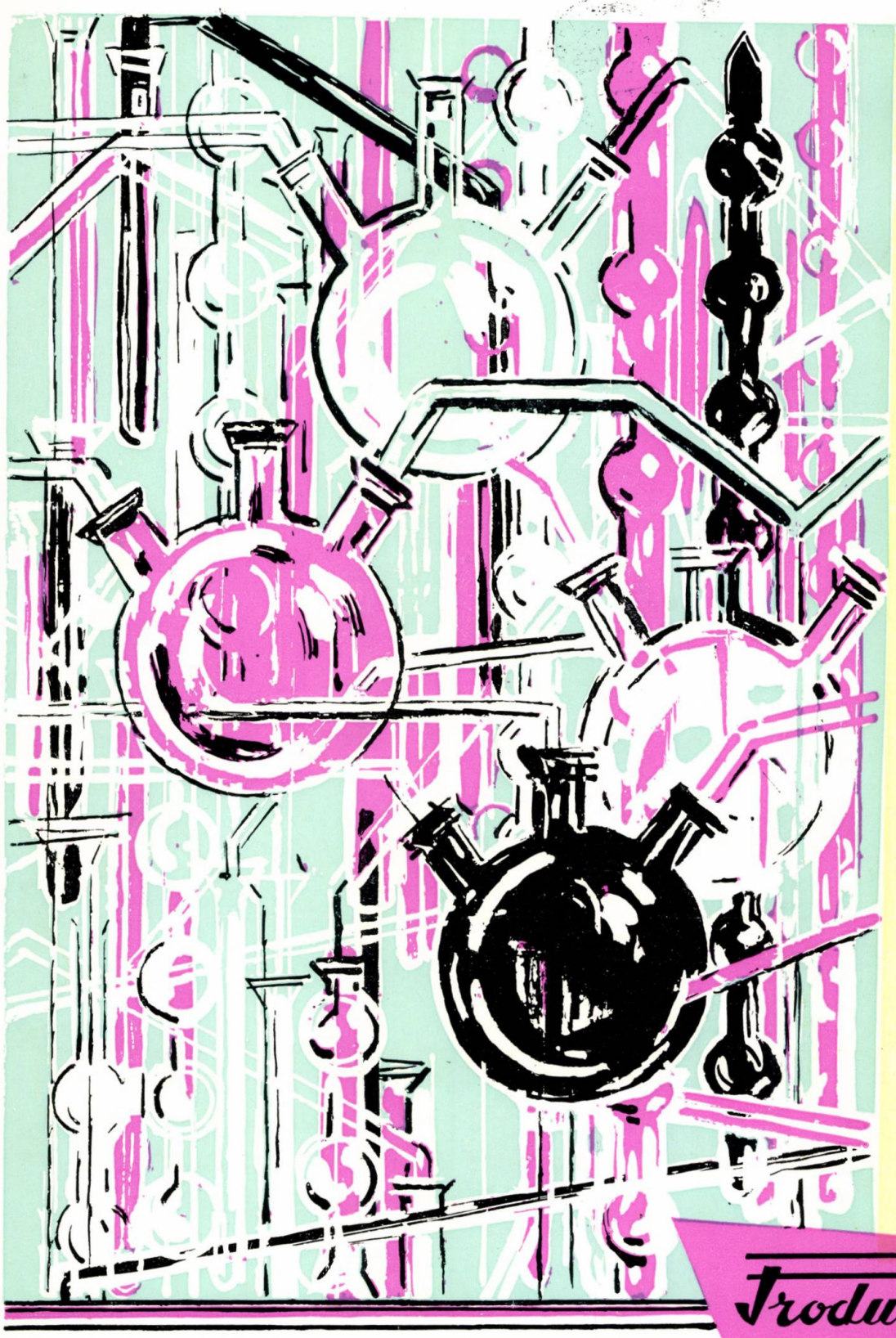
REVISTA DE CHIMIE

6

IUNIE 1966
VOL. 17 Pag. 327 – 390

★

BUCUREȘTI
ROMÂNIA



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Bioxid de siliciu coloidal
Concentrat de seleniu
Utilaj chimic

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

C. FĂGĂRĂŞANU, D. GOIDEA şi E. NEMETH — 327—330 — Oxidarea parţială a hidrocarburilor lichefiate

P. POTOP, L. CREANGĂ şi C. TEODORESCU — 331—336 — Valorificarea bioxidului de sulf din gaze reziduale prin absorbţie umedă în două trepte de purificare

C. HUCH şi A. BRENMAN — 337—340 — Consideraţii asupra obţinerii concomitente a epiclorhidrinei şi glicerinei din alcool alilic

M. VÎLCEANU şi V. SAVENCU — 341—346 — Mărirea capacităţii agregatelor de spălare cu azot lichid şi utilizarea raţională a azotului în instalaţii de fabricare a amoniacului

W. KAST — 347—355 — Transferul de substanţă la vaporizare, condensare şi adsorbţie pe suprafeţe libere de lichide

T. LÁSZLÓ — 355—356 — Metodă titrimetrică pentru dozarea hexaclorciclohexanului

ST. NECIU şi M. AURELIAN — 357—358 — Determinarea polarografică a cuprului, plumbului, cadmiului şi zincului din indiu tehnic şi pur

N. Z. BRUJA — 359—361 — Noi posibilităţi de aplicare a protonometriei în mediu de dizolvanţi anhidri la controlul substanţelor de uz farmaceutic. I. Utilizarea acetatului mercuric la determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu prin titrare în dizolvanţi anhidri

A. S. BANCIU — 362—367 — Aspecte tehnico-economice în fabricarea anhidridei ftalice

PROTECŢIA MUNCII

I. GRIGORESCU, V. MARINESCU şi GH. TOBĂ — 368—370 — Contribuţii la microdozarea mercurului din atmosfera industrială

SCURTE COMUNICĂRI

VL. LAMBRINO — 371—372 — Contribuţii la folosirea unor alumosilicaţi ca schimbători de ioni la decontaminarea soluţiilor radioactive

L. MUREA, M. MADGEARU, E. CUCIUREANU şi H. BERAL — 372—373 — Microdozarea amperometrică a produsului Randolectyl difosfat (butirilperazindifosfat)

D. POPESCU, V. GAMENTZI şi M. VAENI — 373—374 — Dozarea bromdietilacetilcarbamidei şi a acidului alilmetilpropilbarbituric din produsul Profundol

B. CALMANOVICI — 374—375 — Determinarea unor impurităţi în acidul tereftalic

CRONICĂ
376—377

DOCUMENTARE
377—385

INFORMAŢII ECONOMICE
386—388

CĂRŢI NOI
388—389

COMITETUL DE REDACŢIE

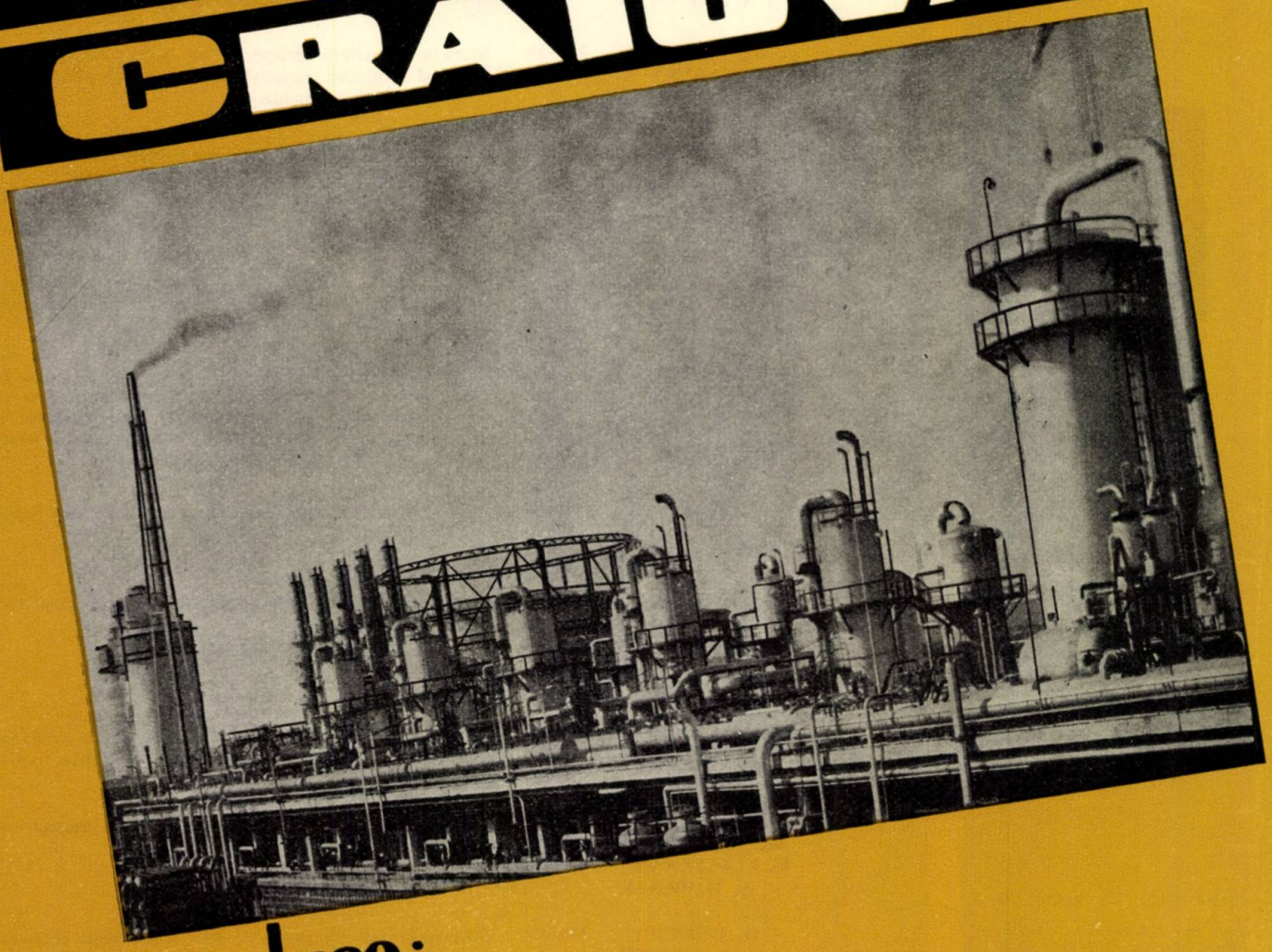
Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă o vedere parţială de la Combinatul chimic — Craiova.

The frontcover schows a view of the chemical. Works — Craiova.

Фото на 1-ой обложке: химический комбинат — Краиова.

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA



produce:

- amoniac tehnic lichefiat
- oxigen tehnic îmbuteliat
- azotat de amoniu — îngrăşământ
- uree — îngrăşământ
- butanol tehnic de sinteză
- acid acetic tehnic de sinteză
- catalizatori anorganici

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1893

Contents

C. FĂGĂRĂŞANU, D. GOIDEA and E. NEMETH
The partial oxydation of the liquefied hydrocarbons..... 327

P. POTOP, L. CREANGĂ and C. TEODORESCU,
Turning to account the sulphur dioxide from the residual gases by moist absorption in two purification steps..... 331

C. HUCH and A. BRENMAN,
Some considerations concerning the simultaneous obtention of epichlorhydrine and glycerine from allylic alcohol..... 337

M. VÎLCEANU et V. SAVENCU,
Increasing the capacity of the washing aggregates with liquid nitrogen and the rational utilization of nitrogen in the ammonium manufacturing installations.. 341

W. KAST,
The substance transfer in the vaporization, condensation and absorption on free liquid surfaces..... 347

T. LASZLO,
A titrimetric method for the determination of hexachlorocyclohexane 355

ST. NECIU and M. AURELIAN,
The polarographic determination of copper, lead, cadmium and zinc in the technical and pure indium..... 357

N. Z. BRUJA,
New application possibilities of protonometry in anhydrous solvent medium to the control of pharmaceutical substances. I. The utilization of the mercuric acetate for the quantitative determination of sodium methylarsinate by titration in anhydrous solvents..... 359

A. S. BANCIU,
Some technical and economic aspects in manufacturing the phtalic anhydride 362

LABOUR PROTECTION:

I. GRIGORESCU, V. MARINESCU and GH. TOBĂ,
Contributions to mercury microdetermition in industrial atmosphere..... 368

BRIEF REPORTS

VL. LAMBRINO,
Contributions to the utilization of some aluminosilicates as ion exchangers for decontaminating the radioactive solutions 371

L. MUREA, M. MADGEARU, E. CUCIUREANU and H. BERAL,
The amperometric microdetermination of the product randolectyl (butyrilperazine) diphosphate..... 372

D. POPESCU, V. GAMENTZI and M. VAENI,
The determination of bromdiethylacetylcarbamide and the allylmethylpropylbarbituric acid from the Profundol product.... 373

B. CALMANOVICI,
Determining some impurities in the terephtalic acid..... 374

CHRONICLE 376
DOCUMENTATION 377
ECONOMIC NEWS 386
NEW BOOKS 388

C. Făgărăşanu, D. Goidea, E. Nemeth: **The partial oxydation of the liquefied hydrocarbons·**

The authors describe the experiments carried out for the partial oxidation, under pressure, of the oil gas in laboratory and pilot plant, both catalytically and non-catalytically. Among the catalysts the most active proved to be the aluminium phosphate with iron oxide addition as an activating agent. The principal products obtained are: formic acid, acetic acid, formaldehyde, acetaldehyde, ethylic alcohol, etc.
With both methods the results of the partial oxidation depend on the way in which the reaction heat is taken over by selecting the oxidation conditions and adequately building the reactor.
By applying the mentioned techniques it is possible to obtain 600—700 kg useful products per 1 ton of oil gas.

Rev. Chim. 17, 6, p. 327
D. C. 665.521.1.094.3.

P. Potop, L. Creangă, and C. Teodorescu: **Turning to account the sulphur dioxide from the residual gases by moist absorption in two purifications steps.**
The authors present the tests carried out within the Bucharest Chemical Research Institute for purifying the atmosphere simultaneously with the obtention of some valuable products such as the MgO, Mn_2O_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 or concentrated gases in SO_2.
The technological parameters of three gas purification variants and their application in two purification steps are discussed taking also into consideration the economic factors involved.

Rev. Chim. 17, 6, p. 331
D. C. 661.242.8.074.378.

C. Huch and A. Brenman: **Some considerations concerning the simultaneous obtention of epichlorhydrine and glycerine from allylic alcohol**

A mixture of glycerinemonochlorhydrine and β-glycerinedichlorohydrine is obtained from the chlorohydrination under certain conditions of the allylic alcohol. The following parallel and consecutive reactions take place in the alkaline hydrolysis of this mixture:

a) The dehydrochlorination of glycerinemonochlorohydrines to glycidol;
b) The dehydrochlorination of β-glycerinedichlorohydrine to epichlorohydrine;
c) The hydrolysis of glycydol to glycerine;
d) The hydrolysis of epichlorohydrine to glycerinemonochlorohydrines.

The speed constants and the Arrhenius parameters of the formation reactions of these substances have been determined.
The data obtained served to establish the optimum conditions for the industrial scale obtention of glycerine and epichlorohydrine.

Rev. Chim. 17, 6, p. 337
D. C. 547.426.1.07.:541.124.

M. Vîlceanu and V. Savencu: **Increasing the capacity of the washing aggregates with liquid nitrogen and the rational utilization of nitrogen in the ammonium manufacturing installations.**

The author discusses the capacity increase of the washing cabins and the purification from carbon oxide of a quantity of converted gas corresponding to an maximum ammonia production. The reduction of the specific consumptions of nitrogen, power and facilities is also considered.
As a result of the works described, two washing cabins with liquid nitrogen with two afferent compressors are now in operation for the same ammonium production. The third aggregate, which is kept in reserve ensures the exploitation safety, the reduction of the specific consumptions of nitrogen, electric energy, cooling water and reduces the efforts of operators.

Rev. Chim. 17, 6, p. 341
D. C. 661.53.074.33

W. Kast: **The substance transfer in the vaporization, condensation and absorption on free liquid surfaces.**

The paper presents the experimental results concerning the substance transfer between a liquid film and a gas current and that between a gas current and falling liquid drops as well as the interpretations made on the basis of known relations.
The transfer value in this coupled exchange of heat and substance has been determined from the temperature variations in films and falling liquid (water) drops in counterflow with gas (air) current. In the case of the film the water quantity influences the substance and heat transfer due to the undulations of the sprayed film which causes a more intense mixing also in the limit-layer on the gas side. A characteristic difference exists between the substance transfer at vaporization and condensation, the transfer coefficients being by 40—50% higher in the first case.
The substance transfer on falling drops follows the same laws as those of a liquid film moving on a wall.

Rev. Chim. 17, 6, p. 347
D. C. 541.124.012.

T. Laszlo: **A titrimetic method for the determination of hexachlorocyclohexane.**

A simplified titrimetric has been worked out for the HCH determination. A brief alkaline desaggregation is followed by the titration of the excess hydroxide with H_2SO_4 or HCl 0.1 *n*. The method can also be used for the determination of HCH in dusts as well as in some organic solvents. The duration of the determination has been markedly shortened as compared to other titrimetric methods.

Rev. Chim. 17, 6, p. 355
D. C. 547.593.26.04:545.21.

I. Grigorescu, V. Marinescu and Gh. Tobă: **Contributions to the microdetermination of mercury in the industrial atmosphere.**

The results of a comparative study concerning the laboratory methods used for the microdetermination of mercury as a poluting agent of the industrial atmosphere are pointed out.
It results from this study that the reagent from the naphtylthiocarbazone complexes the mercury under the same working conditions as the dithizone, the complex obtained being more suitable for the colorimetric determination than the mercury dithizonate.
The technique described involves the utilization of the bicoloured absorptiometric method for the quantitative determinations avoiding some possible structural modifications of the complexes formed.

Rev. Chim. 17, 6, p. 368
D. C. 546.49.04:545.81:628.512.

Содержание

К. ФЭГЭРЭШАНУ, Д. ГОЙДЯ и Е. НЕМЕТ,
Частичное окисление сжиженных углеводородов 327

П. ПОТОП, Л. КРЯНГЭ и К. ТЕОДОРЕСКУ,
Рекуперация двуокиси серы из остаточных газов двухступенчатой абсорбционной влажной очисткой 331

К. ГУХ и А. БРЕНМАН,
К вопросу об одновременном получении глицерина и эпихлоргидрина из аллилового спирта 337

Н. ВЫЛЧАНУ и В. САВЕНКУ,
Повышение мощности моющих агрегатов с жидким азотом и целесообразное использование азота в установках для производства аммиака 341

В. КАСТ,
Передача вещества при выпаривании, конденсировании и поглощении на свободных поверхностях жидкостей 347

Т. ЛАСЛО,
Титриметрический способ определения гексахлорциклогексана 355

Ш. НЕЧУ и М. АУРЕЛИАН,
Полярографическое определение меди, свинца и цинка в техническом и чистом индии 357

Н. З. БРУЖА,
Новые возможности применения протонометрии в среде безводных растворителей при контроле фармацевтических продуктов. 1. Применение ацетата ртути при количественном определении метиларсината натрия титрованием в безводных растворителях 359

А. С. БАНЧУ,
Технико-экономические аспекты производства фталевого ангидрида 362

ОХРАНА ТРУДА

И. ГРИГОРЕСКУ, В. МАРИНЕСКУ и Г. ТОБЭ,
К вопросу о микроопределении ртути в промышленной атмосфере 368

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. ЛАМБРИНО,
К вопросу об использовании ряда алюмосиликатов в качестве ионообменников при обеззараживании радиоактивных растворов .. 371

Л. МУРЯ, М. МАДЖАРУ, Е. ЧУКУРЯНУ и Х. БЕРАЛ,
Амперометрическое определение препарата «Рандолектил дифосфат» (бутиринперазил дифосфат) .. 372

Д. ПОПЕСКУ, В. ГАМЕНЦИ и М. ВАЙЕНЬ,
Определение бромдиэтилацетилкарбамида и аллилметилпропилбарбитуровой кислоты в препарате «Профундол» 373

Б. КАЛЬМАНОВИЧ,
Определение примесей в терефталевой кислоте 374

ХРОНИКА 376
ДОКУМЕНТАЦИЯ 377
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 386
НОВЫЕ КНИГИ 388

К. Фэгэрэшану, Д. Гойдя, Е. Немет: **Частичное окисление сжиженных углеводородов.**

В статье описаны опыты по частичному окислению под давлением нефтяного газа в лабораторных условиях и на пилотной установке, с применением катализатора и без него. Среди катализаторов наиболее активным оказался фосфат алюминия добавлением окиси железа в качестве активатора.
Основными получаемыми продуктами являются: муравьиная кислота, уксусная кислота, формальдегид, уксусный альдегид, этиловый спирт и др.
При обоих способах результаты частичного окисления зависят от условий обеспечения отбора тепла реакции, путем выбора условий окисления и соответствующей конструкции реактора.
При применении описываемых способов можно получить 600—700 кг полезных продуктов на 1 тонну нефтяного газа.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 327
Д.К. 665.521.1.094.3.

П. Потоп, Л. Крянгэ и К. Теодореску: **Рекуперация двуокиси серы ис остаточных газов двуступенчатовй абсорбционной влажной очисткой.**

Приводятся приведенные ИЧЕХИМ-ом опыты по обеззараживанию атмосферы, с одновременным получением ряда ценных продуктов, в том числе
или концентрированных в SO_2 газов.
Обсуждаются технологические параметры трех вариантов очистки газов и их применение в двуступенчатой очистке с учетом необходимых экономических факторов.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 331
Д.К. 661.242.8.074.378.

К. Гух и А. Бренман: **К вопросу об одновременном получении глицерина и эпихлоргидрина из аллинового спират.**

При хлоргидринировании в известных условиях аллилового спирта получается смесь глицеринмонохлоргидринов и в-глицериндихлоргидрина. При щелочном гидролизе этой смеси имеют место следующие параллельные и чередующиеся реакции:
а) дегидрохлорирование глицеринмонохлоргидринов до глицидола;
б) дегидрохлорирование -глицериндихлоргидрина до эпихлоргидрина;
в) гидролиз глицидола до глицерина;
г) гидролиз эпихлоргидрина до глицеринмонохлоргидринов.
Определены константы скорости и параметры Аррениуса для реакций образования этих веществ.
Полученные данные послужили для установления оптимальных условий процесса получения глицерина и эпихлоргидрина в промышленном масштабе.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 337
Д.К. 547.426.1.07:541.124.

М. Вылчану и В. Савенку: **Повышение мощности моющих агрегатов с жидким азотом и целесообразное использование азота в установках для производства аммиака.**

Авторы статьи провели исследования в целях повышения пропускной способности моющих агрегатом с жидким азотом при обеспечении очистки от окиси углерода конверсионного газа в количестве, соответствующем максимальнному производству аммиака с одновременным снижением удельного расхода азота, энергии и услуг.
В результате проведенных исследований для производства одинакового количества аммиака введены в действие две моющие кабины с жидким азотом с двумя соответствующими азотными компрессорами, причем третий агрегат является запасным. Этот последний обеспечивает надежность эксплуатации, снижение удельного расхода азота, электроэнергии, охлаждающей воды, а также сокращение усилий, прилагаемых персоналом, обслуживающим эту установку

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 341
Д.К. 661.53.074.33.

В. Каст: **Передача вещества при выпаривании, конденсировании и поглощении на свободных поверхностях жидкостей.**

В работе освещаются экспериментальные результаты, полученные в передаче вещества между жидкой пленкой и потоком газа, и в передаче между потоком газа и падающими каплями жидкости, а также интерпретация на основе ряда известных формул.
На основе колебаний температуры пленок и падающих капель жидкости (оды) противотоком по отношению к потоку газа (воздух) определен коэффициент передачи этого совместного обмена тепла и вещества. В случае пленки количество воды влияет на передачу вещества и тепла в результате полнообразной формы опрыскиваемой пленки, вызывающей более интенсивное смешение в предельном слое со стороны газа. Между передачей вещества при выпаривании и кондансации существует характерное различие: при выпаривании коэффициенты передачи вещества на 40—50% больше, чем получаемые при конденсации.
Передача вещества на падающие капли следует закономерностям, аналогичным закономерностям жидкой пленки, находящейся в движении на стенке.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 347
Д.К. 541.124.012.

Т. Ласло: **Титриметрический способ определения гексахлорциклогексана.**

Разработан новый упрощенный титриметрический способ определения ГХЦГ. После непродолжительного щелочного разложения титруется избыток гидрата с H_2SO_4 или 0.1 *н.*
Метод можно использовать и при определении ГХЦГ в дустах а также в ряде органических растворителей. Продолжительность определения значительно сократилась по сравнению с другими титриметрическими способами.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 355
Д.К. 547.593.26.04:545.21.

И. Григореску, В. Маринеску и Г. Тобэ: **К вопросу о микроопределении ртути в промышленной атмосфере.**

Освещаются результаты сравнительных исследований лабораторных методов, применяемых для микроопределения ртути, заражающей промышленную атмосферу.
Исследования показывают, что реактив динафтилкарбазон комплексирует ртуть в одинаковых рабочих условиях, как дитизон, причем получаемый комплекс определяется колориметрически лучше, чем дитизонат ртути.
Предлагаемый в работе способ предусматривает использование двухцветного абсорбциометрического способа количественного определения, благодаря чему обеспечивается предупреждение возможных структуральных изменений образующихся комплексов.

Rev. Chim., **17**, nr. 6, p. 368
Д.К. 546.49.04:645.81:628.512.

Inhalt

C. FĂGĂRĂŞANU, D. GOIDEA und E. NEMETH,
Die partielle Oxydation von verflüssigten Kohlenwasserstoffen 327

P. POTOP, L. CREANGĂ und C. TEODORESCU,
Die Verwertung des Schwefeldioxyds aus Abgasen durch Nassabsorption in zwei Reinigungsstufen 331

C. HUCH und A. BRENMAN,
Betrachtungen über die gleichzeitige Herstellung von Epychlorhydrin und Glyzerin aus Allylalkohol 337

M. VÎLCEANU et V. SAVENCU,
Die Erhöhung der Leistung der Waschaggregate mit flüssigem Stickstoff und die rationelle Verwendung des Stickstoffes in den Ammoniak-Anlagen 341

W. KAST,
Der Stoffaustausch bei Verdunstung, Kondensation und Absorption an freien Flüssigkeitsoberflächen 347

T. LASZLO,
Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Hexachlorcyclohexans 355

ST. NECIU und M. AURELIAN,
Die polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei, Kadmium und Zink in technischem und reinem Indium.... 357

N. Z. BRUJA,
Neue Anwendungsmöglichkeiten der Protonometrie in wasserfreien Lösungsmitteln zur Kontrolle der pharmazeutischen Produkte. I. Die Verwendung des Quecksilber (II)-acetats zur quantitativen Bestimmung des Natriummethylarsinats durch Titration in wasserfreien Lösungsmitteln.... 359

A. S. BANCIU,
Technisch-wirtschaftliche Aspekte der Herstellung von Phatalsäureanhydrid.... 362

ARBEITSSCHUTZ

I. GRIGORESCU, V. MARINESCU und GH. TOBĂ,
Beiträge zur Mikrobestimmung des Quecksilbers in der industriellen Atmosphäre 368

KURZREFERATE

VL. LAMBRINO,
Beiträge zur Verwendung gewisser Aluminosilikate als Ionenaustauscher zur Entseuchung von radioaktiven Lösungen 371

L. MUREA, M. MADGEARU, E. CUCIUREANU und H. BERAL,
Die amperometrische Mikrobestimmung von Randolectyldiphosphat (Butyrylperazindiphosphat) 372

D. POPESCU, V. GAMENTZI und M. VAENI,
Die Bestimmung des Bromdiäthylacetylcarbamids und der Allylmethylpropylbarbitursäure im Produkt Profundol.. 373

B. CALMANOVICI,
Die Bestimmung von einigen Verunreinigungen in der Terephtalsäure 374

CHRONIK 376
DOKUMENTIERUNG 377
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 386
NEUE BÜCHER 388

C. Făgărăşanu, D. Goidea und E. Nemeth: **Die partielle Oxydation von Kohlenwasserstoffen**

Im Artikel sind Versuche zur partiellen Druckoxydation (katalytisch oder nichtkatalytisch) der verflüssigten Kohlenwasserstoffe im Laboratorium und Versuchsanlage, beschrieben. Als aktivster Katalysator erwies sich das Aluminiumphosphat mit einem Zusatz von Eisenoxyd als Beschleuniger.
Die erhaltenen Hauptprodukte sind: Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthanol u.a. In beiden Verfahren hängen die Ergebnisse der partiellen Oxydation von der Art der Entfernung der Reaktionswärme ab u.zw. durch die Auswahl der Oxydationsbedingungen und die entsprechende Konstruktion des Reaktors.
Durch Anwendung der beschriebenen Verfahren können 600—700 Kg wertvolle Produkte pro Tonne verflüssigter Kohlenwaserstoffe erzeugt werden.

Rev. Chim. 17, 6, p. 327
D. K. 665.521.1.094.3

P. Potop, L. Creangă und C. Teodorescu, **Die Verwertung des Schwefeldioxyds aus Abgasen durch Nassabsorption in zwei Reinigungsstufen.**

Es werden die im chemischen Forschungsinstitut ICECHIM — Bukarest durchgeführten Versuche zur Reinigung der industriellen, SO_2-haltigen Abgase enthaltenden Atmosphäre mit gleichzeitiger Erzeugung von wertvollen Produkten, wie MgO, Mn_2O_3 $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 oder in SO_2 konzentrierten Gasen, beschrieben.
Die Verfasser diskutieren die technologischen Parameter von drei Reinigungsvarianten und deren Anwendung in zwei Reinigungsstufen unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Faktoren.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 331
D. K. 661.242.8.074.378

C. Huch und A. Brenman: **Betrachtungen über die gleichzeitige Herstellung von Epychlorhydrin und Glyzerin aus Allylalkohol.**

Bei der solvolytischen Chlorierung des Allylalkohols unter gewissen Bedingungen, erhält man ein Gemisch von Glyzerinmonochlorhydrinen und β-Glyzerindichlorhydrin. Bei der alkalischen Hydrolyse dieses Gemisches finden folgende paralelle und nacheinanderfolgende Reaktionen statt: a) Chlorwasserstoffabspaltung der Glyzerinmonochlorhydrine zum Glycidol; b) Chlorwasserstoffabspaltung des β-Glyzerindichlorhydrins zum Epichlorhydrin; c) Hydrolyse des Glycidols zum Glyzerin und d) Hydrolyse des Epichlorhydrins zum Glyzerinmonochlorhydrin. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten und die Arrheniusparameter dieser Reaktionen bestimmt. Auf Grund dieser Werte wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die industrielle Glyzerin- und Epichlorhydrinherstellung festgelegt.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 337
D. K. 547.426.1.07:541.124

M. Vîlceanu und V. Savencu: **Die Erhöhung der Leistung der Waschaggregate mit flüssigem Stickstoff und die rationelle Verwendung des Stickstoffes in den Ammoniak-Anlagen.**

Die Verfasser verfolgten die Erhöhung der Leistung der Waschaggregate mit flüssigem Stickstoff zwecks Reinigung einer Menge von konvertiertem Gas von Kohlenmonoxyd die eine maximale Produktion von Ammoniak liefert, sowie die Verminderung des spezifischen Verbrauches an Stickstoff und Elektroenergie.
Für die erwähnte Ammoniak-Produktion sind zwei Waschaggregate mit den entsprechenden Stickstoffkompressoren vorgesehen und ein drittes Aggregat als Reserve.
Dieses System gewährleistet Sicherheit im Betrieb, Verminderung des spezifischen Verbrauches an Stickstoff, Elektroenergie und Kühlwasser, sowie vereinfachte Überwachung der Waschanlage.

Rev. Chim. **17**, 6, p.341
D. K. 661.53.074.33

W. Kast: **Der Stoffaustausch bei Verdunstung, Kondensation und Absorption an freien Flüssigkeitsoberflächen.**

Aus der Temperatur von Rieselfilmen und von fallenden Tropfen, zu welchen im Gegenstrom Luft geführt wurde, bestimmte der Verfasser den Übertragungskoeffizienten bei diesem gekoppelten Wärme- und Stoffaustausch.
Zwischen dem Stoffübergang bei Verdunstung und Kondensation wurde ein charakteristischer (noch nicht vollends geklärter) Unterschied gefunden, derart, dass nach Beendigung der An- und Einlaufvorgänge, die Verdunstung um cca. 40—50% höhere Stoffübergangszahlen als bei der Kondensation und beim Wärmeübergang ergibt. Die erhaltenen Ergebnisse sowohl bei der Kondensation als auch bei der Verdunstung wurden durch andere Forscher bestätigt.

Rev. Chim. **17**, 6. p.347
D. K. 541.124.012

T. Laszlo: **Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Hexachlorcyclohexans.**

Es wird eine vereinfachte titrimetrische Methode zur Bestimmung von HCH beschrieben. Nach einem kurzen alkalischen Abbau wird der Alkaliüberschuss mit H_2SO_4 oder HCl 0,1 n titriert. Die Methode kann auch zur Bestimmung des HCH-Gehaltes in Stäubemitteln und in gewissen organischen Lösungsmitteln diesnen. Die Dauer einer Bestimmung ist wesentlich vermindert im Vergleich zu anderen titrimetrischen Methoden.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 355
D. K. 547.593.26.04:545.21

I. Grigorescu, V. Marinescu und Gh. Tobă: **Beiträge zur Mikrobestimmung des Quecksilbers in der industriellen Atmosphäre.**

Die Verfasser legen die Ergebnisse eines Vergleichsstudiums der Labormethoden zur Mikrobestimmung des Quecksilbers als Verunreinigung der industriellen Atmosphäre dar.
Das Studium zeigte, dass das Dinaphtylthiocarbazon unter denselben Arbeitsbedingungen wie Dithizon das Quecksilber komplexiert. Die erhaltene Komplexverbindung kann besser als das Quecksilberdithizonat kolorimetrisch bestimmt werden.
Die Arbeitstechnik umfasst das absorptiometrische Zweifarbenverfahren für quantitative Bestimmungen, welches die möglichen strukturellen Veränderungen der gebildeten Komplexe ausschliesst.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 368
D. K. 546.49.04:545.81:628.512

Sommaire

C. FĂGĂRĂȘANU, D. GOIDEA et E. NEMETH,
Oxydation partielle des hydrocarbures liquéfiés 327

P. POTOP, L. CREANGĂ et C. TEODORESCU,
Valorisation du bioxyde de soufre des gaz résiduels par absorption humide en deux étapes d'épuration..... 331

C. HUCH et A. BRENMAN,
Augmentation de la capacité des appareils de lavage à l'azote liquide et utilisation rationnelle de l'azote dans les installations de fabrication de l'ammoniac..... 337

M. VÎLCEANU et V. SAVENCU,
Considération sur l'obtention concomitente de l'épichlorhydrine et de la glycérine à partir de l'alcool allylique..... 341

W. KAST,
Transfert de substance lors de la vaporisation, condensation et absorption sur des surfaces libres de liquides..... 347

T. LASZLO,
Méthode titrimétrique de dosage de l'hexachlorocyclohexane 355

ST. NECIU et M. AURELIAN,
Dosage polarographique du cuivre, du plomb, du cadmium et du zinc dans l'indium technique et pur 357

N. Z. BRUJA,
Possibilités nouvelles dans l'application de la protonométrie en milieu de dissolvants anhydres, au contrôle des substances à usage pharmaceutique. I. Emploi de l'acétate mercurique dans le dosage quantitatif du méthylarsinate de sodium par titrage dans des dissolvants anhydres..... 359

A. S. BANCIU,
Aspects technico-économiques dans la fabrication de l'anhydride phtalique.... 362

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

I. GRIGORESCU, V. MARINESCU et GH. TOBĂ,
Contribution au microdosage du mercure en atmosphère industrielle..... 368

BRÈVES COMMUNICATIONS

VL. LAMBRINO,
Contribution à l'emploi d'aluminosilicates en tant qu'échangeurs d'ions dans la décontamination des solutions radioactives 371

L. MUREA, M. MADGEARU, E. CUCIUREANU et H. BERAL,
Microdosage ampérimétrique du produit randolectyl diphosphate (butyryl-perazine diphosphate) 372

D. POPESCU, V. GAMENTZI et M. VAENI,
Dosage de la bromodiéthylacétylcarbamide et de l'acide allylméthylpropylbarbiturique dans le produit Profundol..... 373

B. CALMANOVICI,
Dosage de certaines impuretés dans l'acide téréphtalique 374

CHRONIQUE 376
DOCUMENTATION 377
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 386
LIVRES NOUVEAUX 388

C. Făgărășanu, D. Goidea et E. Nemeth: **Oxydation partielle des hydrocarbures liquéfiés.**

L'article décrit les expérimentations effectuées, à l'échelle du laboratoire et en pilote, sur l'oxydation partielle, catalytique ou non catalytique, sous pression, du gaz de pétrole. Parmi les catalyseurs, le plus actif s'est avéré le phosphate d'aluminium avec addition d'oxyde de fer comme activateur.
Les principaux produits obtenue sont: l'acide formique, l'acide acétique, l'aldéhyde formique, l'aldéhyde acétique, l'alcool éthylique et autres.
Pour les deux procédés, les résultats de l'oxydation partielle dépendent de la façon dont on assure l'élimination de la chaleur de réaction par une sélection des conditions d'oxydation et de la construction convenable du réacteur.
Par application des procédés mentionnés, on peut obtenir de 600 à 700 kg. de produits utiles pour une tonne de gaz de pétrole.

Rev. Chim. 17, 6, p. 327
C.D. et665.521.1.094.3

P. Potop, L. Creangă, et C. Teodorescu: **Valorisation du bioxyde de soufre des gaz résiduels par absorption humide en deux étapes d'épuration.**

On présente les essais effectués à l'ICECHIM-Bucarest en vue de décontaminer l'atmosphère tout en obtenant des produits capables d'être valorisés tels que: MgO, Mn_2O_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 ou des gaz concentrés en SO_2.
On discute les paramètres technologiques de trois variantes de purification des gaz et leur application en deux étapes d'épuration en tenant compte aussi des facteurs économiques.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 331
C.D. 661.242.8.074.378

C. Huch, et A. Brenman: **Considérations sur l'obtention concomitente de l'épichlorhydrine et de la glycérine à partir de l'alcool allylique.**

Lors de la chlorhydrination de l'alcool allylique dans certaines conditions, on obtient un mélange des monochlorhydrines et β-dichlorhydrines de la glycérine. Au cours de l'hydrolyse alcaline de ce mélange, il se produit les réactions parallèles et consécutives suivantes:

a) déhydrochloration des monochlorhydrines de la glycérine en glycidol;
b) déhydrochloration de la β-dichlorhydrine de la glycérine en épichlorhydrine;
c) hydrolyse du glycidol en glycérine;
d) hydrolyse de l'épichlorhydrine en monochlorhydrine de la glycérine.

On a déterminé les constantes de vitesse et les paramètres de l'équation d'Arrhenius par les réactions de formation de ces produits.
Les données obtenues ont servi à établir les conditions optimales du processus industriel d'obtention de la glycérine et de l'épichlorhydrine.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 337
C.D. 547.426.1.07:541.124

M. Vîlceanu et V. Savencu: **Augmentation de la capacité des appareils de lavage à l'azote liquide et utilisation rationnelle de l'azote dans les installations de fabrication de l'ammoniac.**

Dans le travail on étudie l'augmentation de la capacité des cabines de lavage à l'azote liquide en assurant l'épuration en oxyde de carbone d'une quantité de gaz converti correspondant à une production maxima d'ammoniac, tout en réduisant la consommation spécifique en azote, énergie et utilités.
A la suite de ces travaux, il fonctionne pour la même production d'ammoniac deux cabines de lavage à l'azote liquide avec deux compresseurs d'azote, le troisième restant en réserve, ce qui assure de la sécurité dans l'exploitation, une diminution de la consommation spécifique en azote, énergie électrique, eau de refroidissement, une diminution du travail d'exploitation pour le personnel qui dessert cette installation.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 341
C.D. 661.53.074.33

W. Kast: **Transfert de substance lors de la vaporisation, condensation et absorption sur des surfaces libres de liquides.**

Dans le travail on présente les résultats expérimentaux relatifs au transfert de substance entre un film de liquide et un courant de gaz et le transfert entre un courant de gaz et les gouttes tombantes de liquide, ainsi que les interprétations données sur la base de relations connues.
D'après les variations de température sur les films et les gouttes tombantes de liquide (eau) en contre-courant avec un courant de gaz (air), on a déterminé le chiffre de transfert pour cet échange couplé de chaleur et de substance. Dans le cas du film, la quantité d'eau influe sur le transfert de substance et de chaleur à cause des ondulations du film pulvérisé qui provoque un mélangeage plus intense aussi dans la couche limite, de la part du gaz. Entre le transfert de substance dans la vaporisation et la condensation, il existe une différence caractéristique: dans la vaporisation les coefficients de transfert de substance sont de 40 à 50% supérieurs à ceux obtenus dans la condensation.
Le transfert de substance sur gouttes tombantes suit les lois analogues à celles d'un film de liquide en mouvement sur une paroi.

Rev. Chim. **17**, 6, p. 347
C.D. 541.124.012

T. Laszlo: **Méthode titrimétrique de dosage de l'hexachlorocyclohexane.**

On a élaboré une méthode titrimétrique simplifiée de dosage de HCH. Après une attaque alcaline rapide, on titre l'excès d'hydroxyde à l'aide de H_2SO_4 ou HCl 0,1 *N*. La méthode peut aussi être utilisée au dosage de HCH dans les produits à pulvériser (ainsi qu'à son dosage dans certains solvants organiques). On a réduit sensiblement la durée du dosage par rapport aux autres méthodes titrimétriques.

Rev. Chim. **17**, 6. p. 355
C.D. 547.593.26.04:545.21

I. Grigorescu, V. Marinescu et Gh. Tobă: **Contribution au microdosage du mercure en atmosphère industrielle.**

On décrit les résultats d'une étude comparative des méthodes de laboratoire utilisées au microdosage du mercure, agent de pollution de l'atmosphère industrielle.
Il en résulte que le réactif dinaphtylthiocarbazone est un agent complexant du mercure dans les mêmes conditions de travail que la dithizone, le complexe résultant se prêtant au dosage colorimétrique bien mieux que le dithizonate de mercure.
La technique indiquée dans l'étude préconise l'emploi de la méthode absorptiométrique bicolore pour les dosages quantitatifs ce qui permet d'éviter certaines possibilités de modification structurelle des complexes formés.

Rev. Chim. **17**, 6. p. 368
C.D. 546.49.04:545.81:628.512

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

C. Făgărăşanu, D. Goidea, şi E. Nemeth

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

OXIDAREA PARŢIALĂ A HIDROCARBURILOR LICHEFIATE

V 12/66 8472 LEFORDITVA

Oxidarea parţială a hidrocarburilor din gazele naturale şi de petrol este o metodă cu perspective pentru obţinerea compuşilor organici cu conţinut de oxigen, deoarece oferă posibilitatea transformării unei materii prime ieftine în compuşi valoroşi, ca: aldehide, alcooli, cetone, acizi, anhidride.

Accesibilitatea şi preţul relativ mic al hidrocarburilor inferioare (C_1—C_4) au constituit un stimulent pentru valorificarea acestora prin oxidare, deşi poate fi supusă oxidării întreaga gamă a hidrocarburilor saturate sau nesaturate, gazoase, lichide sau solide.

Reacţiile de oxidare sînt exoterme, şi din punct de vedere termodinamic sînt posibile la temperaturi obişnuite, variaţia energiei libere de reacţie fiind negativă pe tot acest interval.

Cu toate acestea, vitezele de reacţie variază mult cu temperatura, presiunea şi prezenţa catalizatorilor, astfel că practic aceste condiţii trebuie să asigure o viteză convenabilă de reacţie la timp de contact mic, pentru a permite separarea produselor primare ale oxidării, care sînt cele mai valoroase. Din acest punct de vedere, domeniul condiţiilor de operaţie industrială este foarte îngust. Viteza reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor parafinice în fază gazoasă este mică, la temperaturi mai joase de 500°C şi presiune normală, dar ea creşte paralel cu creşterea presiunii, îndeosebi în prezenţa catalizatorilor. Temperaturile joase 250—400°C necesită un timp de contact mai îndelungat şi permit rapoarte de O_2/hidrocarbură mai mari, în timp ce la temperaturi mai ridicate (600—700°C) rezultă contrariul.

Cercetările noastre de oxidare parţială au urmărit atît oxidarea gazelor petroliere C_2—C_4, cît şi a amestecurilor lor cu metan. Gazele petroliere utilizate au în medie compoziţia: 5% propan, 75% butan, 20% izobutan. Oxidarea parţială a gazelor de petrol a fost studiată în două variante:

1. Oxidarea necatalitică la temperaturi şi presiuni ridicate.

2. Oxidarea catalitică la temperaturi şi presiuni joase.

1. Oxidarea necatalitică

Oxidarea necatalitică cu aer a hidrocarburilor C_3—C_4 în fază de vapori, la temperaturi în jur de 400°C şi presiune de pînă la 25 atm, a fost studiată într-o instalaţie-micropilot care a constat din (fig. 1):

— recipiente pentru gazul petrolier lichefiat poz. *1* şi *2*;

— pompă cu piston şi rotametru de dozare, poz. *3* şi *4*;

— evaporator şi preîncălzitor pentru gazul petrolier, poz. *9*;

— compresor şi rotametru de dozare a aerului, poz. 5 şi *6*;

— preîncălzitor de aer şi supraîncălzitor de abur, poz. *8*;

— măsurător de debit pentru abur şi amestecător de abur cu aer, poz. *7*;

— amestecător de reactanţi, poz. *10*;

— reactor necatalitic şi răcitor de şoc, poz. *11*;

— condensator şi absorbere de produse, poz. *12* şi *14*;

— colector de condens, poz. *13*;

— măsurător de debit pentru gazele necondensabile, poz. *15*.

Modul de lucru constă în dozarea amestecului de reactanţi în proporţiile respective, urmată de o preîncălzire a aerului şi hidrocarburii, precum şi de supraîncălzirea cantităţii de abur folosite ca agent termic. Preîncălzirea hidrocarburii se va face la minimum 150°C, limita superioară fiind dată de temperatura de disociere termică a hidrocarburii (în cazul butanului 230—250°C).

Temperatura de supraîncălzire a amestecului de aer — agent termic este apropiată de temperatura de reacţie (400—450°C), care va permite o bună reglabilitate a regimului termic din reactorul necatalitic, prevăzut şi acesta cu posibilitatea de încălzire — răcire. Răcirea se va executa în două trepte, în prima efectuîndu-se o răcire bruscă (70—80°C) în imediata ieşire a gazelor din zona de reacţie, iar în a doua efectuîndu-se răcirea pînă la temperatura

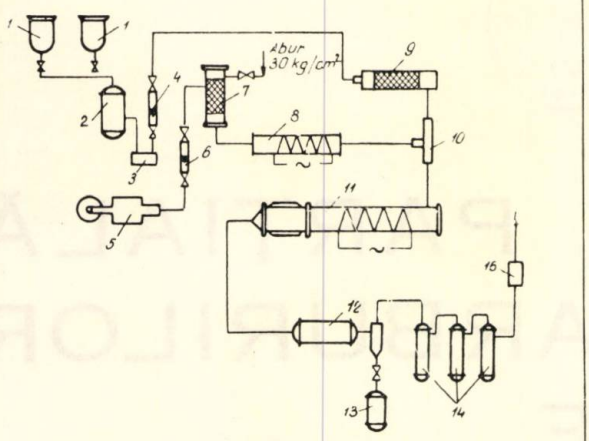


Fig. 1:

1 — butelie gaz petrolier; *2* — vas-tampon; *3* — pompă; *4* — debitmetru; *5* — compresor de aer; *6* — rotametru aer; *7* — amestecător şi purificator pentru aer + abur; *8* — preîncălzitor, supraîncălzitor pentru aer + abur; *9* — evaporator preîncălzitor pentru gaze petroliere; *10* — amestecător de reactanţi; *11* — reactor necatalitic; *12* — răcitor; *13* — colector de condens; *14* — absorbitoare de gaze; *15* — măsurătoare de gaze.

ambiantă, cînd aproape întreaga cantitate de abur condensează.

În acest condens separat, se absoarbe cea mai mare parte din produsele utile ale reacţiei, restul fiind absorbit în vasele de absorbţie. Din amestecul gazos măsurat, hidrocarbura remanentă nu s-a recuperat şi recirculat, ci s-a determinat analitic.

Rezultatele obţinute

Reactorul experimental folosit, proiectat a fi un element de bază pentru reactoarele de capacitate industrială, a făcut posibilă studierea influenţei diferiţilor factori asupra procesului de oxidare, şi anume:

a. *Influenţa temperaturii şi a presiunii.* Menţinerea temperaturii optime de reacţie are un efect favorabil asupra randamentului. Se menţionează că prin scăderea temperaturii creşte randamentul în produse utile, dar scade viteza de reacţie, şi invers, deoarece creşterea temperaturii duce la creşterea conţinutului în hidrocarburi nesaturate nerecuperabile.

Din diagrama din figura 2, se vede efectul temperaturii de reacţie asupra randamentului în produse de oxidare. Mărirea presiunii influenţează favorabil

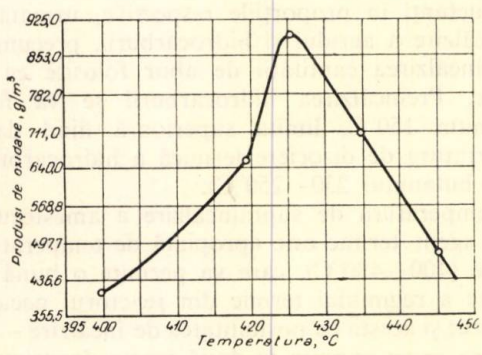


Fig. 2. Efectul temperaturii de reacţie asupra randamentului în produse de oxidare:
$P = 25$ atm; $T_c = 1{,}4$ s; rap. vol. butan/aer/abur = 1/9/101.

formarea şi stabilizarea produselor intermediare (utile) de oxidare, ea contribuind în special la acumularea metanolului, randamentul acestuia crescînd concomitent cu creşterea presiunii. Totodată, din diagrama din figura 3 se mai observă că, la creşterea presiunii, limitele de inflamabilitate ale amestecului de reacţie se lărgesc şi scade simţitor temperatura de iniţiere a reacţiei. Această scădere a temperaturii de reacţie are un interes practic deosebit, deoarece micşorează probabilitatea unor procese secundare nedorite.

Rezultă că utilizarea presiunilor ridicate dă posibilitatea de a se efectua oxidarea la temperaturi mai scăzute, mărind astfel randamentul în produse utile ale reacţiei. Tot din diagrama din figura 3, determinată în urma datelor experimentale, se constată că ridicarea presiunii peste 25—30 atm nu este indicată din punct de vedere economic, deoarece mărirea relativ uşoară a randamentului peste această presiune abia compensează pierderea de energie consumată prin comprimarea gazelor.

b. *Timpul de contact.* După unele informaţii din literatură, timpul optim de rămînere a amestecului gazos în zona de reacţie are limite destul de largi (0,25—4 s). Mărirea timpului de contact (cu menţinerea constantă a celorlalţi parametri) pînă la o anumită valoare contribuie la creşterea randamentului în produse de oxidare. Prin mărirea în continuare a timpului de contact se resimte tendinţa de scădere a randamentului în produse utile, în contul oxidării complete la CO, CO_2 şi apă. Aşa cum se vede şi din diagrama din figura 4, conţinutul total al produselor utile creşte cu mărirea timpului de reacţie pînă la atingerea unei valori optime, şi apoi scade prin creşterea timpului de contact, iar aldehidele şi alcoolii se oxidează la CO, CO_2, apă sau acizi (curba ce reprezintă conţinutul în acizi continuă să crească).

c. *Raportul între reactanţi.* Cantitatea de produse utile obţinute este funcţie, pînă la o anumită limită, şi de cantitatea de aer, precum şi de aceea a vaporilor de apă folosiţi.

Din datele experimentale s-a stabilit că raportul volumetric optim între reactanţi a fost de 1 : 9 : 110, ceea ce revine la un raport în greutate de 1 : 5 : 34.

Excesul de hidrocarbură măreşte conţinutul în produse condensabile ale reacţiei. Totuşi, la un raport prea mare de hidrocarbură/oxigen se obţine, la o singură trecere, un randament mai scăzut în produse utile. De asemenea, la alegerea raportului hidrocarbură/aer trebuie să se ţină cont de capacitatea hidrocarburilor de a forma cu oxigenul sau cu aerul amestecuri explozive. Limitele inflamabilităţii depind de temperatura şi de presiunea amestecului. Influenţa temperaturii şi a presiunii poate fi redusă prin adăugarea de gaze inerte (abur, azot, CO_2).

Randamentele obţinute în produse utile la o singură trecere a gazelor prin zona de reacţie au variat între 21 şi 25%, obţinîndu-se în medie la 1 m³/gaz petrolier lichefiat în condiţiile optime de temperatură şi de presiune de reacţie (400—425°C şi 25—26 atm) o cantitate de 735 g produse utile, cu următoarea compoziţie:

— alcooli	20,8%;
— formaldehidă	32,0%;
— acetaldehidă	36,0%;
— acizi	11,2%.

Procentul de hidrocarburi recuperabile din hidrocarbura introdusă a fost de 65—75%, reieşind, în cazul recirculării acesteia, că randamentul global atins justifică o industrializare în condiţii economice a procesului.

2. Oxidarea catalitică

Oxidarea parţială catalitică a gazului petrolier lichefiat, precum şi a amestecurilor acestuia cu gazul metan a fost cercetată utilizîndu-se peste 30 de tipuri de catalizatori diferiţi.

Dintre aceştia, catalizatorul pe bază de fosfat de aluminiu cu adaos de Fe_2O_3 ca iniţiator a dat rezultatele cele mai bune.

Oxidarea parţială catalitică prezintă următoarele avantaje confirmate de experienţele efectuate:

a) Reducerea temperaturii optime de reacţie, şi ca o consecinţă o conservare mai bună a lanţurilor C—C şi deci cantităţi mai mari de acetaldehidă şi mai scăzute de formaldehidă.

b) Obţinerea de cantităţi mai mici de acizi formic şi acetic, precum şi o formare minimă de produse de oxidare totale (CO, CO_2).

c) Posibilitatea operării la presiuni mai scăzute (pînă la 7 atm).

d) Catalizatorii utilizaţi sînt selectivi, la temperatura de reacţie obţinîndu-se cantităţi foarte mici de produse secundare (cetone, esteri) şi un conţinut mic de hidrocarburi nesaturate în gazele reziduale.

e) Catalizatorul şi-a menţinut activitatea mai mult de un an.

Instalaţia experimentală pentru oxidarea parţială catalitică cuprinde, ca şi instalaţia pentru oxidarea necatalitică:

— butelii pentru gazul petrolier lichefiat ;
— compresor de aer de reacţie;
— preîncălzitor de aer şi gaz petrolier şi amestecător pentru gaze;
— reactor izotermic cu strat catalitic fix;
— absorbere şi colectoare pentru produsele de reacţie.

Produsele rezultate au fost în special acetaldehida şi formaldehida. Paralel s-au obţinut şi importante cantităţi de alcool metilic amestecat cu alcooli superiori, în special alcool etilic, precum şi de acizi acetic şi formic.

Rezultatele obţinute

Rezultatele experienţelor de oxidare, la care s-au folosit, la diferite amestecuri de metan, şi gaze petroliere, sînt redate în tabela 1.

În toate cazurile s-a folosit ca agent de oxidare aerul. Proporţia dintre gazul petrolier şi aer a fost aleasă avînd în consideraţie şi limitele de explozie ale acestui amestec. Se observă că o dată cu mărirea conţinutului de gaz petrolier în amestecul de reacţie randamentul creşte, şi temperatura optimă de reacţie scade, aceasta putînd fi variată în limite mult mai largi, ca şi proporţia dintre hidrocarbură, aer, fără a influenţa procesul.

Folosind compoziţii mai bogate în gaz petrolier, se poate scădea presiunea de lucru fără a influenţa prea mult compoziţia produselor de reacţie. Astfel, la un amestec compus din 50% CH_4 şi 50% gaz petrolier se poate scădea presiunea de la 7 la 4 at.

Tabela 1

Compoziţia amestecului de hidrocarburi	Presiunea, at	Temperatura, °C	Raportul hidrocarbură/aer	Viteza volumetrică	Aldehide obţinute la o trecere a gazelor prin reactor (exprimate în g CH_2O/m^3/ hidrocarbură
100% CH_4	3	575	1 : 3,5	2,7	21,0
90% CH_4 10% G.P.L.	7	425	1 : 3,4	2,7	67,7
80% CH_4 20% G.P.L.	7	320	1 : 3,3	2,7	118,5
60% CH_4 40% G.P.L.	7	350	1 : 3,5	2,7	123,1
50% CH_4 50% G.P.L.	7	325	1 : 3,5	2,7	178,1
50% CH_4 50% G.P.L.	7	325	1 : 5	2,7	169,5
50% G.P.L.	7	375	1 : 5	2,7	187,7
50% G.P.L.	4	375	1 : 3,5	2,7	161,2
50% G.P.L.	4	375	1 : 5	2,7	193,5
100% G.P.L.	4	325	1 : 5,7	2,7	271,0
100% G.P.L.	4	325	1 : 7,0	2,7	242,2
100% G.P.L.	4	325	1 : 8,0	2,7	237,4

În cazul gazului petrolier lichefiat, rezultatele optime s-au obţinut la un raport gaz petrolier/aer de 1/5,7 (gaz petrolier/O_2 = 1/1,2) şi la un timp de contact de 0,15 s.

Produsele formate la o singură trecere a reactanţilor prin reactor, la folosirea gazului petrolier sau a unui amestec de 50% gaz petrolier şi 50% metan, sînt următoarele:

Produsul	Gaz petrolier	50% gaz petrolier + 50% CH_4
Acid formic, g/m³	22	14,8
Acid acetic, g/m³	23,3	14,8
Formaldehidă, g/m³	167,0	164,0
Acetaldehidă, g/m³	240,0	145,0
Metanol, g/m³	79,9	50,1
Etanol, g/m³	18,0	10,0
Total	550,2	379,2

Comparînd cifrele de mai sus reiese că, exceptînd formaldehida, cantităţile de produse rezultate în cazul folosirii unui amestec de 50% gaz petrolier şi 50% CH_4 sînt aproximativ pe jumătate faţă de acelea obţinute din gaz petrolier.

În cadrul unei instalaţii-pilot, utilizînd un reactor izoterm multitubular, cu un diametru redus al ţevilor, s-au obţinut rezultate mai bune decît în instalaţia de laborator, la oxidarea gazului petrolier. Tipul de reactor folosit a permis o bună reglare a temperaturii în zona de reacţie, prin agentul termic utilizat (aburul încălzit), temperatura optimă fiind în instalaţia-pilot mai mică (315°C) decît în instalaţia unitubulară din laborator, iar viteza volumetrică crescînd de la 2,7 la 8,0 l/h.

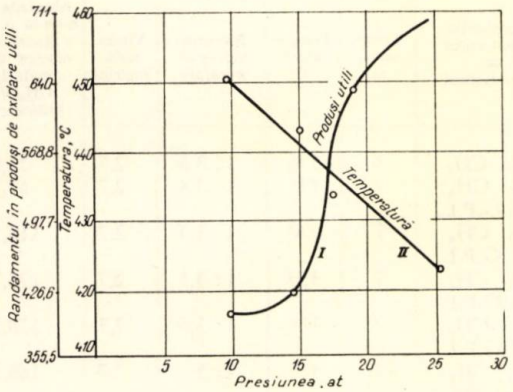


Fig. 3. Efectul presiunii asupra randamentului în produse de oxidare utile (*I*). Efectul presiunii asupra temperaturii optime de reacţie (*II*).

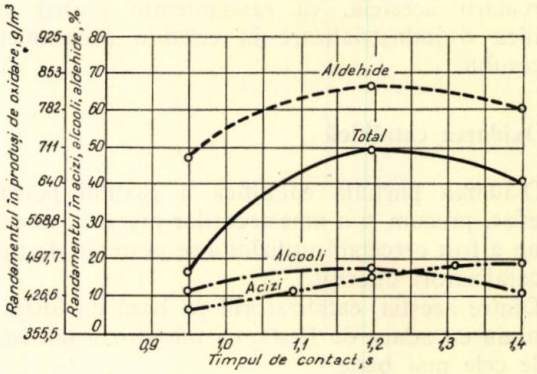


Fig. 4. Efectul timpului de contact asupra randamentului în produse de oxidare:
$P = 25$ atm; temperatura optimă = 425°C; rap. butan/aer/abur = 1/9/100.

O dată cu reducerea simţitoare a temperaturii de reacţie, ca o consecinţă a acesteia, în instalaţia-pilot s-au obţinut randamente de oxidare mai ridicate decît în instalaţia de laborator, şi anume:

— acid formic	20 g/m³	gaz petrolier
— acid acetic	24 g/m³	gaz petrolier
— formaldehidă	159 g/m³	gaz petrolier
— acetaldehidă	219 g/m³	gaz petrolier
— metanol	103 g/m³	gaz petrolier
— etanol	86 g/m³	gaz petrolier
Total	671 g/m³	

La o singură trecere a gazelor prin zona de reacţie, se obţine deci o conversie de 33%. Luînd în considerare hidrocarburile recuperabile din gazele reziduale şi pierderile de la separare, se apreciază că dintr-o tonă de gaz petrolier se pot obţine următoarele produse:

— acid formic	19 kg
— acid acetic	24 kg
— formaldehidă	157 kg
— acetaldehidă	214 kg
— metanol	160 kg
— etanol	79 kg
Total	613 kg

Experimentările făcute au permis stabilirea condiţiilor optime de lucru şi a schemelor tehnologice pentru ambele variante ale oxidării parţiale, catalitică şi necatalitică, a hidrocarburilor la presiune. Calculele tehnico-economice făcute au arătat de asemenea că la anumite capacităţi ale instalaţiilor tehnologiile studiate prezintă indici avantajoşi.

Bibliografie

1. Necrasov, S. A. Prelucrarea chimică a hidrocarburilor gazoase. Academia de Ştiinţe a U.R.S.S., p. 22—24.
2. Ciortkov, Ia. B. Nekatorîe vaprosî svazanîe s okisleniem uglevodorodov v jidkoi faze. În: J. Prikl. Him., 29, nr. 9, 1956, p. 1 405.
3. Wiezewich, P. I. şi Fröhlich, P. K. În: Ind. Chem., 26, 1934, p. 267.
4. Walker, I. F. Formaldehid, Moscova, 1957, p. 32—42.
5. Powers, E. T. IV. Mejdunarodnîi neftianoi Kongres, V, Gostoptehizdat, 1958, p. 72.
6. Zowader, N. În: Chem. Eng. Progr., 45, nr. 4, 1949, p. 279.
7. Goldstein, R. F. Himiceskaia pererabotka nefti, Moscova, 1952, p. 54—56.
8. Melvin, A. The Chemistry of Petrochemicals, New York, 1956, p. 22—24.
9. Sherwood, P. V. În: World Petrol., 27, nr. 12, 1956, p. 92—95.
10. Meyer, P. În: Oil Gas J., 54, nr. 7, 1955, p. 82—86.
11. xxx În: Petrol Refiner, 35, nr. 7, 1956, p. 179—182.
12. Bludworth, I. E. Some Aspects of the Industrial Oxidation of lower Alifatic Hydrocarbons. În: Petroleum Refiner, 27, nr. 4, 1948, p. 189—193.
13. Gudkov, S. F. Pererabotka Uglevodorodov prirodnîh i poputnîh gazov, Moscova, 1960, p. 96.
14. Pallai, I. Mag. Kem. Lapja, XV, nr. 10, 1960, p. 456—458.
15. Furman, M. S. şi Badrian, A. S. Gazovaia okislenik n butana pod davleniia. În: Gazovaia promîşlenosti, XXX, nr. 10, 1958, p. 36—43.
16. Patent englez nr. 668931. Oxidation of Hydrocarbons. Celanese.

P. Potop, L. Creangă şi C. Teodorescu

VALORIFICAREA BIOXIDULUI DE SULF DIN GAZE REZIDUALE PRIN ABSORBŢIE UMEDĂ ÎN DOUĂ TREPTE DE PURIFICARE

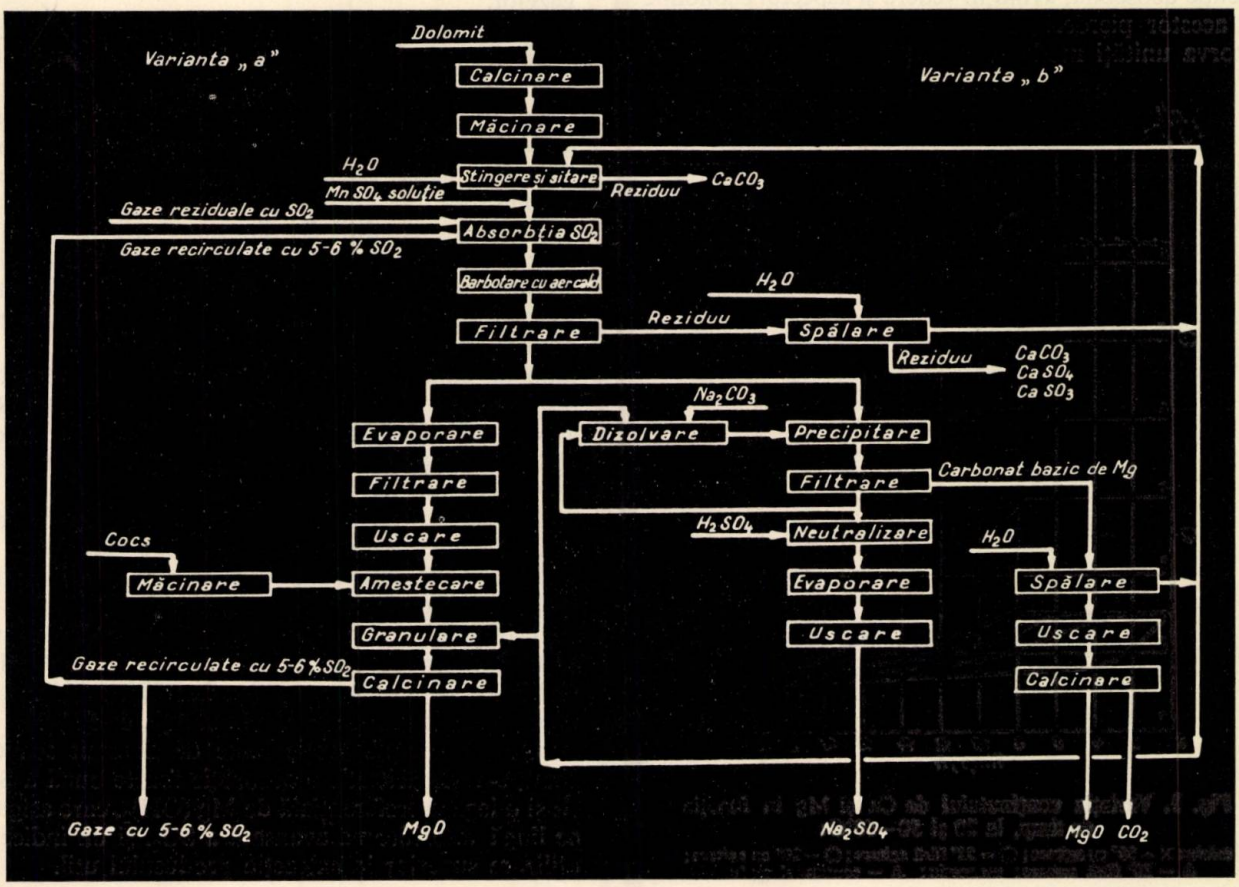
În cadrul industriei metalurgiei neferoase, al fabricaţiei acidului sulfuric şi al termocentralelor pe bază de cărbune rezultă gaze reziduale cu conţinut variabil în SO_2 între 0,1 şi 0,7% care duc la pierderi de SO_2 în cantităţi însemnate şi la nocivizarea atmosferei din jurul fabricilor, cu repercursiuni negative asupra instalaţiilor industriale şi a vegetaţiei din împrejurimi [1].

Pentru eliminarea acestei nocivizări normele din Republica Socialistă România prevăd o concentraţie-limită a emisiei de SO_2 de 0,1 p.p.m., pentru a cărei realizare se impun instalaţii de absorbţie din gaze reziduale, astfel încît, la coş, concentraţia de emisie să nu depăşească 0,05% SO_2 în volume.

Pentru eliminarea SO_2 se cunosc două procedee: pe cale umedă şi pe cale uscată.

Procedeele pe cale umedă, după cum se ştie, prezintă, însă, dificultăţi în aplicare, prin concentraţiile mari de emisie pe care le provoacă, deoarece gazele purificate care urmează să fie diluate prin evacuare prin coş sînt umede şi reci. Pentru respectarea normelor sanitare se impune dispersia gazelor prin utilizarea unor coşuri înalte, de peste 100 m, ceea ce se realizează greu şi cu preţ de cost ridicat.

Fig. 1. Fluxul tehnologic pentru absorbţia SO_2 din gaze reziduale — varianta *a* şi varianta *b*.



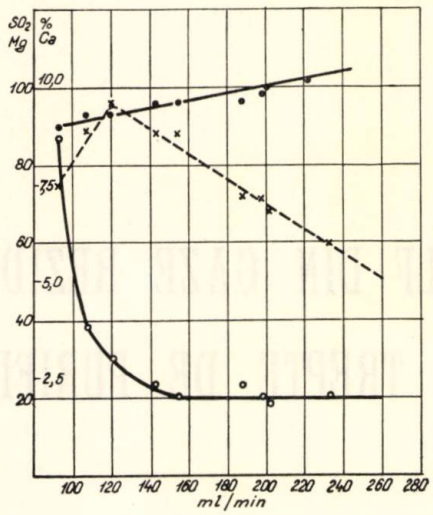


Fig. 2. Influenţa debitului de alimentare al aparatului asupra randamentelor:
● — randamentul de absorbţie; × — randamentul de extracţie Mg; ○ — randamentul de extracţie Ca.

Din acest motiv, orientarea actuală tinde spre studierea procedeelor pe cale uscată de denocivizare a atmosferei, fără a fi, însă, abandonate procedeele pe cale umedă.

Ca urmare a intensificării continue a producţiei instalaţiilor existente şi a măririi numărului de unităţi din industria chimică şi energetică din ţara noastră, s-a mărit şi cantitatea de gaze reziduale încărcate cu SO_2, mărind gradul de nocivizare al atmosferei, iar în 1975 se prevede că se vor degaja pe coş circa 500 000 t SO_2, valoare care necesită o atenţie deosebită, avînd în vedere şi aspectul economic al acestor pierderi de SO_2 echivalente cu producţia cîtorva unităţi moderne de H_2SO_4.

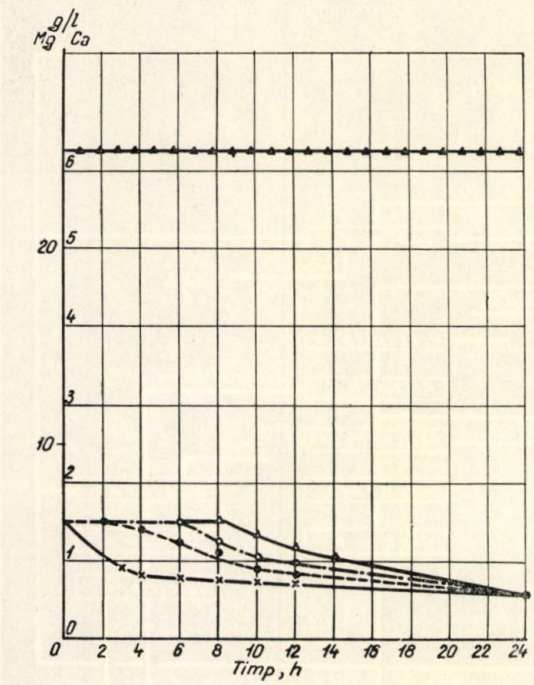


Fig. 3. Variaţia conţinutului de Ca şi Mg în funcţie de timp, la 20 şi 50—60°C:
calciu: × — 55° cu agitare; ⊗ — 55° fără agitare; ○ — 20° cu agitare; Δ — 20° fără agitare; magneziu: ▲ — conţinutul mediu.

Pentru reducerea concentraţiei SO_2 din gaze reziduale, s-a urmărit stabilirea unor procedee pe cale umedă, care să permită recuperarea cît mai avansată a SO_2 din gaze, în vederea atingerii concentraţiei-limită prevăzută de normele sanitare, concomitent cu obţinerea unor produse chimice necesare pe plan economic, prin valorificarea rentabilă a materiilor prime indigene. Pe această linie s-au studiat trei procedee, şi anume:

1. Absorbţia SO_2 în lapte de dolomit

Utilizarea calcarului, varului, dolomitului şi magnezitei este binecunoscută în literatura de specialitate, fără însă a se realiza o tehnologie unitară şi simplă, care să asigure valorificarea superioară a produselor rezultate din reacţie [2, 3, 4, 5, 6]. Din acest motiv s-a elaborat o tehnologie în care prin absorbţia SO_2 în lapte de dolomit semicalcinat s-a obţinut un MgO de calitate superioară şi gaze concentrate în SO_2, iar într-o variantă a procedeului s-a obţinut MgO şi Na_2SO_4, alegerea uneia sau a altei variante depinzînd de posibilităţile de valorificare a produselor obţinute [7].

Dolomitul brut utilizat în procedeul original redat în fluxul din figura 1, cu un conţinut de MgO 20,25%; CaO 30,55%; a fost calcinat timp de patru ore, la 700°C, rezultînd după stingere o suspensie care conţine $Mg(OH)_2$ şi $CaCO_3$, care nu s-a descompus în aceste condiţii de calcinare.

Absorbţia SO_2 din gazele reziduale s-a făcut în aparate cu pulverizare [8], în care suspensia de lapte de dolomit semicalcinat este pulverizată cu ajutorul gazelor.

Datorită suprafeţei mari de contact gaz-lichid realizată prin pulverizare, s-a intensificat procesul de absorbţie de SO_2 prin obţinerea unui coeficient de absorbţie de circa 3 000 kg SO_2/m^3h atm, asigurîndu-se un indice de productivitate al aparatului mult mai mare faţă de cel realizat la aparatele de adsorbţie cu umplutură.

În aceste condiţii O_2 din gaze, care este un gaz greu solubil, se absoarbe mai greu decît SO_2, gradul de absorbţie fiind de două-trei ori mai mic decît în aparatele cu umplutură, realizîndu-se deci un grad de oxidare redus al sulfitului la sulfat. Astfel, la un timp de contact al gazelor cu lichidul de 3 s, deşi randamentul de adsorbţie al SO_2 este 90—99%, gradul de oxidare al $MgSO_3$ la $MgSO_4$ nu depăşeşte 35%, iar randamentul de trecere al Mg în soluţie nu depăşeşte valoarea de 50%.

Pentru a asigura un grad avansat de oxidare, respectiv de trecere al Mg în soluţie sub formă de sulfat, s-a utilizat $MnSO_4$ cunoscut din literatură [24] drept catalizator de oxidare.

Prin adăugarea a 1 g $MnSO_4$/l lapte de dolomit, cu un conţinut de 12,6 g dolomit/l, gradul de oxidare al $MgSO_3$ la $MgSO_4$ a crescut la 99%, asigurînd un randament de trecere al Mg în soluţie de 95%.

Utilizînd la absorbţie lapte de dolomit semicalcinat, s-a urmărit atît o absorbţie foarte bună a SO_2, cît şi o legare preferenţială de $Mg(OH)_2$, care asigură, pe lîngă valorificarea avansată a SO_2, şi un indice de utilizare superior la extracţia produsului util.

În diagramele din figura 2 se poate urmări variația randamentelor, în funcție de debitul de lapte de dolomit. Astfel randamentul de absorbție a SO_2 variază între 90—99%, în funcție de acest debit, în timp ce randamentul de trecere al Mg în soluție prezintă un maxim de 95%, la un debit de alimentare de 120 ml/min, cînd trecerea Ca în soluție este de 2,7%.

Din datele experimentale obținute, s-a constatat că viteza de reacție a SO_2 cu $Mg(OH)_2$ este mai mare decît cu $CaCO_3$, 70% din SO_2 fiind legat de Mg ca $MgSO_4$ și numai 30% din SO_2 intrînd în formarea sulfit-sulfatului de Ca, care, fiind insolubile, se elimină în reziduu la filtrare.

Astfel, în condițiile de lucru stabilite la absorbția SO_2 din gaze cu 1% SO_2, pentru un randament de absorbție a SO_2 de 95% și un randament de extracție al Mg în sare solubilă de 97%, se obține o suspensie, a cărei soluție conține 25 g Mg/l și 0,1—0,5 g Ca/l, conținutul mai ridicat în Ca, decît cantitatea corespunzătoare $CaSO_4$, la limita de solubilitate, datorindu-se prezenței SO_2 în gaze. Gazele purificate pe cale umedă au avut un conținut de 0,05% SO_2 în volume.

Agitarea suspensiei cu aer la temperatura de 50—60°C asigură, după patru ore, atingerea echilibrului între componente, după cum reiese din figura 3, conținutul de Ca din soluție de $MgSO_4$ scăzînd de la 1,5 g Ca/l la 0,8 g Ca/l prin precipitarea $CaSO_4$, în timp ce conținutul de Mg rămîne constant.

Urmărind schema fluxului tehnologic din figura 1, fluxul poate continua pe două variante *a* și *b*, la prima variantă obținîndu-se MgO și gaze cu o concentrație între 5—6% SO_2, iar la a doua variantă MgO, gaze concentrate în SO_2 și Na_2SO_4 anhidru.

După fluxul tehnologic varianta *a*, fig. 1, soluția de $MgSO_4$ rezultată la filtrarea suspensiei menținută la cald timp de patru ore suferă o evaporare parțială în evaporatoare cu arzător scufundat, pînă la îndepărtarea a 50—60% din volumul de apă. În aceste condiții de evaporare, se separă o parte din $CaSO_4$, concentrația în soluție rămînînd constantă, în timp ce concentrația $MgSO_4$ crește pînă la atingerea limitei de solubilitate.

Variația concentrației în Ca și Mg a soluției de $MgSO_4$ în timpul evaporării se poate urmări în figura 4. După îndepărtarea prin filtrare a circa 65% din $CaSO_4$, separat din soluție, după cum reiese din figura 5, soluția concentrată este supusă la a doua evaporare, unde, cu ajutorul unui atomizor, se obține $MgSO_4$ anhidru.

$MgSO_4$ anhidru se amestecă cu cocs măcinat la finețea 0,09 mm, granulîndu-se cu soluția de la spălarea reziduului de carbonat-sulfat-sulfit de calciu, rezultînd, după calcinare la 1 100°C, MgO și gaze cu 5—6% SO_2. Aceste gaze pot fi utilizate la o fabrică de H_2SO_4, în cazul cînd există, sau, pentru a evita o investiție conexă, pot reintra în circuit la faza de absorbție în lapte de dolomit, în vederea măririi producției de MgO.

În condițiile recirculării gazelor de 5—6% SO_2 se asigură o producție de MgO corespunzătoare unei cantități de SO_2 de trei ori mai mare decît SO_2 intrat cu gazele reziduale. Astfel, în condițiile unei instalații

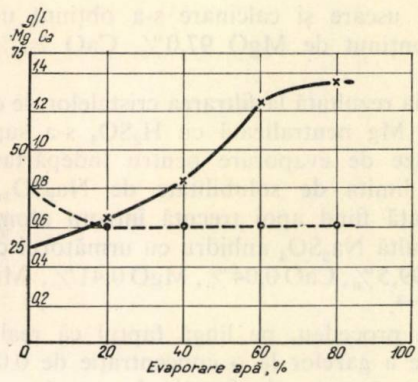


Fig. 4. Variația concentrației în Ca și Mg a soluției de $MgSO_4$ în timpul evaporării:
× — concentrația în magneziu; O — concentrația în calciu.

care prelucrează 15 000 t SO_2/an din gaze cu 0,8% SO_2 în volume și gaze recirculate cu 5—6% SO_2 se asigură o capacitate de producție de 19 500 t MgO/an. La această capacitate fluxul tehnologic este echilibrat, în sensul că SO_2 introdus cu gazele reziduale reprezintă tocmai cantitatea de SO_2 care se pierde sub formă de sulfat sulfit de calciu. MgO rezultat a fost caracterizat prin următoarea compoziție: MgO 97,24%, CaO 1,0%, MnO_2 1,34%, R_2O_3 0,25%.

Urmînd linia fluxului tehnologic varianta *b* din figura 1, soluția de $MgSO_4$ avînd aceeași compoziție poate fi tratată cu soluție de Na_2CO_3 166 g/l. La *p*H 8,5—9 precipită carbonatul bazic de Mg, în soluție rămînînd Na_2SO_4 și excesul de sodă (17%) necesar precipitării complete. Randamentul de pricipitare al Mg este de 95—96,5%. Reacția de precipitare are loc la temperatura mediului ambiant, după care suspensia de cristale este menținută timp de două ore la 75°C, cînd se asigură o viteză de filtrare a carbonatului bazic de Mg de 15 ori mai mare la un vid de 80% decît a cristalelor filtrate fără încălzire. După filtrare, cristalele se pot spăla cu apă, deoarece carbonatul bazic de Mg are o solubilitate redusă (0,02% la 15°C).

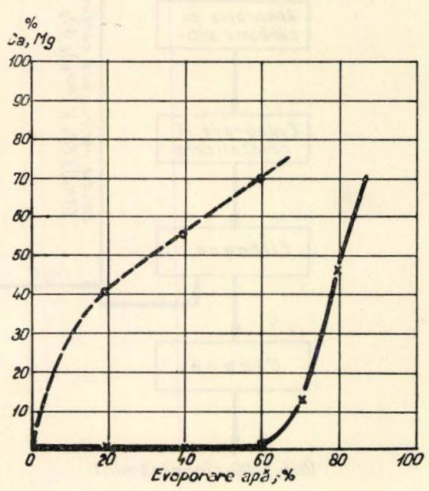


Fig. 5. Variația randamentului de separare a Ca și Mg din soluția de $MgSO_4$ în timpul evaporării:
× — magneziu; O — calciu.

După uscare și calcinare s-a obținut un MgO, cu un conținut de MgO 97,0%, CaO 2,2%, Na_2O 0,6%.

Soluția rezultată la filtrarea cristalelor de carbonat bazic de Mg neutralizată cu H_2SO_4 s-a supus unei prime faze de evaporare pentru îndepărtarea apei pînă la limita de solubilitate de Na_2SO_4, soluția concentrată fiind apoi trecută într-un atomizor, de unde rezultă Na_2SO_4 anhidru cu următorul conținut: Na_2SO_4 99,5%, CaO 0,04%, MgO 0,41%, $Mn < 10^{-3}$, $Fe < 10^{-3}$.

Acest procedeu, pe lîngă faptul că realizează o purificare a gazelor la o concentrație de 0,05% SO_2 în volume, permite, în funcție de varianta de lucru, obținerea fie a MgO și a gazelor cu 5—6% SO_2 sau numai a MgO, fie a MgO și Na_2SO_4.

2. Absorbția SO_2 în suspensie de minereu de mangan

În mod asemănător cu recuperarea SO_2 în lapte de dolomit cu valorificarea Mg s-a experimentat valorificarea Mn din minereuri sărace de tip rodomit sau rodocrozit. Utilizînd aceleași condiții de lucru s-a făcut absorbția de SO_2 într-o suspensie cu raport solid — lichid 1 : 3, formată dintr-un minereu de Mn cu granulația 0,1 mm, avînd următoarea compoziție: SiO_2 34%, Al_2O_3 4% Fe_2O_3 2,5%, MnO 24%, CaO 30%, MgO 2%, SO_3 1,5% și P_2O_5 0,5%. Randamentul de absorbție al SO_2 este de 90%, realizîndu-se o extracție a Mn din minereu de 75—80%. Soluția de $MnSO_4$ obținută conține Fe, raportul Fe/Mn fiind de 1/20. Din această soluție, prin concentrare cristalizează $MnSO_4$, din care, în condiții similare de calcinare reducătoare, se obține Mn_2O_3 și gaze cu 6—8% SO_2.

Acest procedeu deși prezintă dezavantajul unui randament mai scăzut la absorbția SO_2 are avantajul

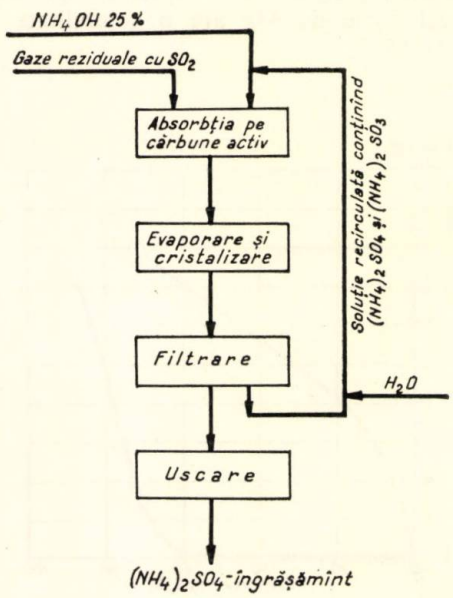


Fig. 6. Fluxul tehnologic pentru absorbția SO_2 din gaze reziduale pe cărbune activ, cu obținerea directă a $(NH_4)_2SO_4$.

că asigură randamente apropiate de absorbție chiar la gaze cu 0,1% SO_2, asigurînd gaze purificate, cu o concentrație care poate varia între 0,01—0,1% SO_2, în funcție de concentrația inițială a gazelor. Totodată procedeul este interesant sub aspectul valorificării Mn din minereuri sărace.

Avînd în vedere că aceste procedee pe cale umedă valorifică avantajos substanțe utile, dar nu purifică suficient gazele, se impune cuplarea lor cu un alt procedeu, care să asigure un grad înalt de reținere a SO_2.

Această purificare avansată este necesară pentru a elimina construcția unor coșuri înalte, care să disperseze SO_2 din gazele purificate la limita de emisie stabilită.

Ținînd seamă de această posibilitate de purificare a gazelor în două trepte a fost folosit un alt procedeu, care să asigure purificarea finală, și anume:

3. Absorbția SO_2 în ape amoniacale în prezența cărbunelui activ cu obținerea directă a $(NH_4)_2SO_4$

După cum se știe, absorbția SO_2 cu formarea $(NH_4)_2SO_3 — NH_4HSO_3$ din soluții de $(NH_4)_2SO_3$, soluție de NH_4OH sau chiar NH_3 gazos asigură randamente ridicate de absorbție și la concentrații reduse în SO_2 [9, 10, 11, 12]. Descompunerea NH_4HSO_3 se poate efectua prin: tratare cu abur, cu H_2SO_4, cu HNO_3 sau H_3PO_4, putîndu-se obține un îngrășămînt simplu sau complex și SO_2 concentrat [13, 14, 15]. Tot din NH_4HSO_3, în condiții anumite, se poate obține sulf și $(NH_4)_2SO_4$ [15, 16, 17]. Avînd în vedere că, după datele de literatură de specialitate prin anumite faze intermediare se poate obține $(NH_4)_2SO_4$ utilizabil ca îngrășămînt [15, 18, 20, 21, 22] în instalații mai complexe, ne-am orientat spre un procedeu original de obținere directă a $(NH_4)_2SO_4$, fiind cunoscută metoda [19], care prevede absorbția SO_2 în fază gazoasă, pe cărbune activ, în NH_3 gazos în prezența aburului.

În cadrul lucrărilor efectuate s-a elaborat un flux de absorbție a SO_2 în coloane cu cărbune activ, în care circulă în contracurent soluții cu $(NH_4)_2SO_3 — (NH_4)_2SO_4$ recirculate (cu adaos corespunzător de soluție amoniacală), realizîndu-se randamente de absorbție de peste 99% [23].

Menținerea temperaturii optime la absorbție de 65—75°C se asigură prin trecerea soluției recirculate prin preîncălzitoare. Schema aplicată este redată în figura 6.

Încercările de laborator s-au executat în coloane de absorbție cu ⌀ 34 mm, cu înălțimea optimă de 1,2 m umplutură de cărbune activ pe bază de mangal neimpregnat, cu granulația 3 × 7 mm, în următoarele condiții de lucru: debit de 300—500 1/h, gaze cu 0,05—0,1% SO_2, 750 ml/h soluție de stropire recirculată, cu un conținut de 114 g SO_2/l și 44,8 g NH_3/l, la care s-a adăugat cantitatea de soluție amoniacală stoichiometric corespunzătoare SO_2 introdus din gaze.

Variind concentrația soluției de absorbție recirculată s-a stabilit că limita de concentrație a soluției de

stropire utilizabilă la absorbție a fost de 225 g SO_2/l, la care se asigură o oxidare de numai 50% sub formă $(NH_4)_2SO_4$, concentrația în SO_2 în gazele finale fiind de 0,02—0,03% SO_2. Peste această limită cristalizează $(NH_4)_2SO_4$.

Pentru mărirea gradului de oxidare al $(NH_4)_2SO_3$ a $(NH_4)_2SO_4$ s-au încercat trei metode:

a. Oxidarea ulterioară a soluțiilor prin barbotarea aerului în aceleași coloane, cu un debit de 500 l/h, care nu a dat rezultatele scontate, concentrația în SO_2 a soluției scăzînd cu 3,5% după o oră de barbotare a aerului, cu 7,6% după 2 ore și cu 8,1% după 3 ore.

b. Impregnarea cărbunelui activ cu un catalizator de oxidare ca $MnSO_4$ sau $CoCl_2$. Încercările de absorbție în proces continuu timp de 8 ore pe cărbune activ impregnat nu au asigurat o ridicare a conținutului de sulfat din soluțiile de absorbție, constatîndu-se dimpotrivă, o scădere de la 51,5% $(NH_4)_2SO_4$, la cărbunele neimpregnat, la 51%, la cărbunele impregnat cu $MnSO_4$ și la 40% în cazul impregnării cu $CoCl_2$.

c. Încercînd alte 10 sorturi de cărbune activ care diferă între ele prin substanțele de impregnare, în condițiile de lucru stabilite anterior, conținutul soluțiilor inițiale utilizate la absorbție fiind 95,5 g SO_2 total/l, din care 21,2% ca $(NH_4)_2SO_4$ și 78,8% ca $(NH_4)_2SO_3$, s-au obținut rezultatele redate în figura 7. Datele obținute au scos în evidență superioritatea netă a sorturilor B95 și B97 de cărbune activ, utilizate în mod obișnuit pentru absorbție în industria petrochimică, constînd din cărbune pe bază de mangal impregnat cu acid fosforic caracterizat printr-o cifră de absorbție a benzenului de 40—41%.

Utilizînd aceste sorturi, cantitatea de SO_2 oxidat la sulfat reprezintă 83% din cantitatea totală de SO_2 din soluție.

Pentru a se mări gradul de reținere a SO_2 din gazele reziduale diluate s-a variat și concentrația soluției sulfit-sulfatică recirculată, stabilindu-se o concentrație optimă a SO_2 din soluție de 145 g SO_2/l, la care se menține gradul înalt de oxidare în prezența cărbunelui de B95, concentrația în SO_2 în gazele finale fiind 0,001% SO_2. Astfel, în dauna concentrației soluției rezultate se asigură o reținere avansată a SO_2 din gaze în soluția de la absorbție, asigurîndu-se însă un procent ridicat de $(NH_4)_2SO_4$.

Din soluțiile de la absorbția ce conțin o anumită cantitate de $(NH_4)_2SO_3$ și foarte puțin NH_4HSO_3 s-a urmărit separarea $(NH_4)_2SO_4$ prin evaporarea soluției, precum și pierderile ce pot apărea în acest proces. S-a lucrat în cuvă de evaporare — cristalizare continuă prevăzută cu agitator și cu încălzire, vaporii fiind condensați și separați din sistem.

La procesul de separare al $(NH_4)_2SO_4$ de $(NH_4)_2SO_3$ s-a menținut temperatura de circa 100°C [24] cînd solubilitatea minimă a $(NH_4)_2SO_4$ este de 14,8% și solubilitatea maximă a $(NH_4)_2SO_3$ de 50—53%. În aceste condiții sarea separată prin cristalizare și centrifugare este formată numai din $(NH_4)_2SO_4$.

Leșia-mamă, după o diluare cu condensatul din separatorul de picături al evaporatorului, la o concentrație de 150 g SO_2/l și corectată cu soluție de NH_4OH în cantitate stoichiometric necesară, se recirculă la

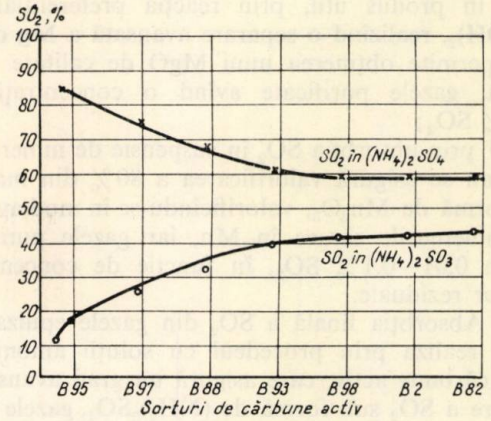


Fig. 7. Efectul diverselor sorturi de cărbune activ asupra concentrației de $(NH_4)_2SO_3$ — $(NH_4)_2SO_4$.

faza de absorbție în condițiile optime stabilite anterior pe cărbune activ B95.

Efectuîndu-se un număr mare de cicluri absorbție-separare s-a constatat menținerea unui raport constant între $(NH_4)_2SO_4$ și $(NH_4)_2SO_3$ din soluție. În acest fel, s-a verificat echilibrul real din soluție, în care 76% din SO_2 total se găsește sub formă de $(NH_4)_2SO_4$.

$(NH_4)_2SO_4$ separat prin centrifugare și uscat la 60°C are un conținut de 48,0—48,8% SO_2 legat ca sulfat, 0,9% SO_2 legat ca sulfit și 23,7% NH_3, ceea ce a impus necesitatea saturării ulterioare a soluțiilor cu NH_3, pentru a asigura cantitatea stoichiometrică de amoniu.

Din încercările menționate a rezultat că sistemul de absorbție a SO_2 din gaze reziduale are următoarele avantaje:

— se asigură un randament foarte ridicat la reținerea SO_2;

— se obține direct chiar în faza de absorbție $(NH_4)_2SO_4$.

— gazele purificate au un conținut de SO_2 sub 0,002%, care este sub normele sanitare admise și care, pentru asigurarea concentrației limită de emisie, necesită o diluare de 100—200 ori, în care caz nu mai sînt necesare coșuri foarte înalte.

Acest procedeu se poate utiliza industrial pentru absorbția totală a SO_2 din gaze, în cazul în care este asigurat debușeul pentru $(NH_4)_2SO_4$ rezultat, sau poate reprezenta treapta finală de absorbție prin cuplarea cu un alt procedeu care, nerealizînd o absorbție avansată, furnizează în schimb un produs vandabil.

Din încercările executate pe linia purificării noxei de SO_2 din gazele reziduale au rezultat următoarele:

1. Pentru reținerea avansată a SO_2 din gazele reziduale în vederea asigurării concentrației impuse de normele sanitare se pot utiliza procedeele pe cale umedă, lucrînd în două trepte de absorbție.

2. În prima treaptă de absorbție se realizează o reținere avansată a SO_2 (maximum 90—95%), în vederea obținerii unui produs valorificabil, după unul din procedeele studiate, și anume:

a) prin absorbție de SO_2 în lapte de dolomit semicalcinat se asigură legarea lui în proporție de

70% în produs util, prin reacţia preferenţială cu $Mg(OH)_2$, realizînd o separare avansată a Mg de Ca care permite obţinerea unui MgO de calitate superioară, gazele purificate avînd o concentraţie de 0,05% SO_2;

b) prin absorbţia SO_2 în suspensie de minereu de mangan se asigură valorificarea a 80% din mangan sub formă de Mn_2O_3, valorificîndu-se în mod avantajos minereurile sărace în Mn, iar gazele purificate conţin 0,01—0,1% SO_2, în funcţie de concentraţia gazelor reziduale.

3. Absorbţia finală a SO_2 din gazele epuizate se poate realiza prin procedeul cu soluţii amoniacale peste cărbune activ, care asigură un grad avansat de reţinere a SO_2 sub formă de $(NH_4)_2SO_4$, gazele purificate avînd un conţinut de 0,001—0,002% SO_2.

4. În aceste condiţii apare realizabilă economic absorbţia umedă în două trepte care poate asigura randamente superioare de valorificare a SO_2 rezidual concomitent cu o purificare superioară a gazelor, dispărînd totodată dezavantajul răcirii gazelor datorită aplicării procedeului umed. Diluarea gazelor finale la limita aprobată prin normele sanitare se poate asigura prin o dispersie d maximum 1 : 200, care se realizează prin coşuri cu înălţime redusă.

Bibliografie

1. Stratman, H. În: Staub, **21**, nr. 2, 1961, p. 61—64.
2. Potop, P. În: Rev. Chim., **13**, nr. 12, 1962, p. 705.
3. Manvelean, M. G. În: J. prikl. himii, **XXXIV**, 1961, p. 934—935.
4. Tarbutton, G., Driskell, J. C. şi Jones, T. M. În: Ind. Eng. Chem., **49**, nr. 3, 1957, p. 392—395.
5. Pecikovski, V. V. În: J. prikl. himii, **XXIII**, nr. 3, 1950, p. 71.
6. Baldsteinas, I. Z. şi Vesem, T. B. Brevet U.R.S.S. 141862, 1961.
7. Potop, P., Creangă, L. şi Teodorescu, C. Brevet al Republicii Socialiste România 47225, 7.12.1963.
8. Ternovskaia, A. N. În: J. Him. prom., **7**, 1962, p. 45—60.
9. Certkov, B. A. În: J. prikl. him., **XXXII**, nr. 5, 1959, p. 1960.
10. Certkov, B. A. În: J. prikl.himii, **XXXIV**, nr. 10, 1961, p. 2 162—2 172.
11. Wallis, E. În: Brit. Chem. Eng., **7**, nr. 11, 1962, p. 833.
12. Johnstone, N. P. şi Coughanouk, D. R. În: Ind. Eng. Chem., **50**, nr. 8, 1958, p. 1 169—1 172.
13. Vasilenko, N. A. În: J. prikl. himii, **XXXIII**, nr. 9, 1960, p. 1 962—1 969.
14. Vasilenko, N. A. În: J. him. prom., **6**, 1961, p. 400—405.
15. King, R. A. În: Ind. Eng. Chem., **42**, nr. 10, 1950, p. 2 241—2 248.
16. Andrianov, A. P. şi Certkov, B. A. În: J. prikl. himii, **XXVII**, nr. 7, 1954.
17. Kennarway, T. În: Staub, **19**, nr. 4, 1959, p. 40.
18. * * * Brevet belgian 569467, 1958.
19. Hamorecht, G. şi Meisiek, H. Brevet francez 1267409, 1961.
20. Vianu, A. şi Cresp, M. A. Brevet german 1025405, 21. VII, 1958.
21. Carres, J. Brevet francez 1371220, 17. V. 1963.
22. * * * Brevet francez 1429598, Sincat, 16. III. 1965.
23. Potop, P., Teodorescu, C. şi Creangă, L. Brevet al Republicii Socialiste România 47224, 7. 12. 1963.
24. * * * Brevet englez 625649, Idaho Maryland Mines Corp. 1960.

Uzina de produse sodice—Govora. Cuptorul de var şi estacada.

Cireşica Huch şi A. Brenman

Consideraţii asupra obţinerii concomitente a epiclorhidrinei şi glicerinei din alcool alilic

Metoda industrială uzuală de obţinere a epiclorhidrinei reprezintă o fază intermediară în obţinerea glicerinei din propenă, după procedeul prin clorurare Shell [1]. Clorura de alil, care rezultă prin clorurarea în fază de vapori a propenei la aproximativ 500°C, este supusă clorhidrinării. În felul acesta se obţine un amestec de circa 70% α- şi 30% β-glicerindiclorhidrină, care sînt transformate, prin acţiunea alcaliilor (pentru motive de economicitate se preferă hidroxidul de calciu), în epiclorhidrină, iar ulterior — după necesităţi (de data aceasta cu hidroxid de sodiu) — în glicerină. O variantă a acestui procedeu constă în hidroliza clorurii de alil cu o soluţie diluată (5—10%) de hidroxid de sodiu la aproximativ 150°C şi 13—14 atm în alcool alilic, care se scoate din amestecul de reacţie sub forma unui azeotrop cu 28% apă (p.f. = 88—89°C). Procedeul clasic prevede clorhidrinarea alcoolului alilic la glicerinmonoclorhidrină şi saponificarea ulterioară cu soluţii alcaline la glicerină.

O metodă care permite obţinerea concomitentă a ambelor produse, epiclorhidrina şi glicerina, constă în clorhidrinarea alcoolului în anumite condiţii, astfel încît, pe lîngă glicerinmonoclorhidrine, să apară şi cantităţi apreciabile de glicerindiclorhidrină, care, supuse hidrolizei alcaline, să se transforme în glicerină, respectiv epiclorhidrină.

Această metodă, elaborată în laboratorul nostru [2], prezintă avantajul de a furniza, pornind de la alcoolul alilic, atît epiclorhidrină, cît şi glicerină, raportul între aceste două produse putînd fi schimbat, după necesităţi, prin schimbarea condiţiilor de clorhidrinare a alcoolului alilic.

Faza de clorhidrinare a alcoolului alilic reprezintă un proces relativ simplu, în care proporţia de diclorhidrină faţă de monoclorhidrine depinde de concentraţia iniţială a alcoolului în soluţia apoasă, o creştere a fazei organice determinînd decurgerea preferenţială a reacţiei de adiţie a clorului la dubla legătură. Caracterul complex al celei de a doua faze, în care intervine o serie de reacţii paralele şi succesive, care influenţează atît proporţia de epiclorhidrină faţă de glicerină, cît şi cantitatea de produse secundare de condensare, necesită o analiză cinetică pentru determinarea condiţiilor optime de realizare a acesteia, ceea ce constituie obiectul acestui studiu.

La hidroliza alcalină a amestecului de glicerinmonoclorhidrine şi β-glicerindiclorhidrină au loc următoarele reacţii:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl-CHOH-CH_2OH\\ CH_2OH-CHCl-CH_2OH\end{matrix}\right\}+NaOH\rightarrow CH_2-CH-CH_2OH \quad (1)$$

$$CH_2-CH-CH_2OH+H_2O\xrightarrow{OH^-}CH_2OH-CHOH-CH_2OH \quad (2)$$

$$CH_2Cl-CHCl-CH_2OH+NaOH\rightarrow CH_2Cl-CH-CH_2 \quad (3)$$

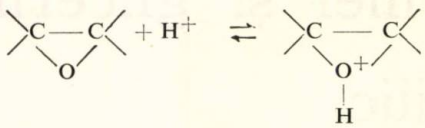
$$CH_2Cl-CH-CH_2+H_2O\xrightarrow{OH^-}CH_2Cl-CHOH-CH_2OH \quad (4)$$

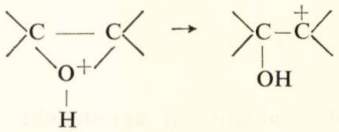
Pe baza reacţiilor (1) şi (2) se obţine glicerina din glicerinmonoclorhidrinele izomere, cu apariţia glicidolului ca fază intermediară, determinantă pentru viteza globală fiind reacţia (2), care este mult mai înceată, iar epiclorhidrina se obţine pe baza reacţiei (3). În contact cu apa, şi mai ales la valori ridicate ale *p*H, epiclorhidrina se hidrolizează la glicerinmonoclorhidrină (reacţia 4), ceea ce nu constituie o pierdere absolută, ci numai una relativă, deoarece aceasta din urmă se transformă, conform reacţiilor (1) şi (2), în glicerină. Pe lîngă cantitatea de alcalii necesară reacţiilor de dehidroclorurare a glicerinclorhidrinelor, în mediul de reacţie se adaugă o cantitate suplimentară pentru neutralizarea acidului clorhidric rezultat într-o cantitate egală cu cea a monoclorhidrinelor, la faza de clorhidrinare a alcoolului alilic.

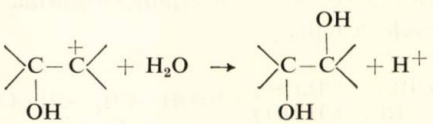
Stabilirea vitezelor pentru fiecare din cele patru reacţii are drept scop asigurarea desăvîrşirii reacţiilor (2) şi (3) şi evitarea reacţiei (4). Cunoaşterea vitezelor relative ale reacţiilor (1) şi (3) va hotărî asupra modului de adăugare a soluţiei alcaline în amestecul de reacţie. Un alt factor de care depind randamentele celor două reacţii îl constituie natura şi concentraţia soluţiei alcaline folosite.

Studiile cinetice asupra reacţiei de hidroliză a unor etilenoxizi efectuate pînă în prezent [3, 4] conţin numai o serie de date disparate în legătură cu influenţa aciditătii asupra vitezei reacţiei de hidroliză a acestora.

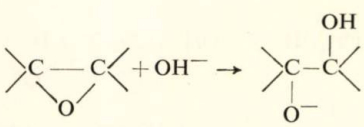
În ceea ce privește mecanismul reacției de hidroliză a inelului oxiranic, studii multilaterale au stabilit că acesta depinde de *p*H-ul mediului. Astfel, în hidroliza catalizată de acizi printr-un mecanism prin ioni de carboniu [5] are loc o adiție inițială a protonului la oxigenul inelului, prin intermediul electronilor neparticipanți ai acestuia, după care urmează etapa determinantă de viteză, și anume formarea carbocationului din epoxidul protonat și, în fine, adiția apei la acesta, cu eliberarea unui proton:

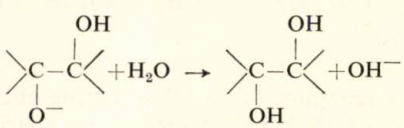

(5)


(6)

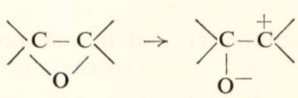

(7)

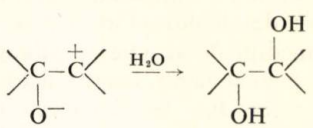
În hidroliza bazică, care are loc după un mecanism SN2 [6], atacul nucleofil al ionului de hidroxil constituie etapa determinantă de viteză:


(8)


(9)

În mediu neutru, cel mai probabil pare un mecanism SN1 [7], în care etapa determinantă de viteză este ionizarea inelului oxiranic, urmată de reacția dintre acesta și apă:

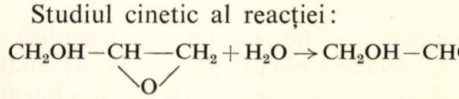

(10)


(11)

Studiul cinetic al reacțiilor de hidroliză a glicidolului și a epiclorhidrinei a fost efectuat în mediu neutru și bazic, mediul acid fiind exclus, deoarece în procesul analizat reacțiile au loc în prezență de alcalii.

Cinetica reacției de hidroliză a glicidolului

Studiul cinetic al reacției:



a fost efectuat în absență de catalizatori și în prezența acestora (hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu) la 40, 60, 80 și 100°C.

Tabela 1

VITEZA DE HIDROLIZĂ A GLICIDOLULUI
Concentrația glicidolului: 0,1 mol/l

Exp. nr.	*t*, °C	Alcalii	Concentrație alcalii, mol/l	$k \cdot 10^3$ min^{-1}	Randament glicerină, %	Conversia glicidol, %	Timp reacție, min
1	60	—	—	0,105	98,0	87,5	495
2	80	—	—	0,430	99,0	62,5	270
3	100	—	—	1,890	97,3	97,2	180
4	40	NaOH	0,1	0,374	77,9	58,0	240
5	60	NaOH	0,1	2,020	82,5	94,5	135
6	80	NaOH	0,1	8,530	86,6	93,5	30
7	80	NaOH	0,05	4,760	83,5	96,0	70
8	80	NaOH	0,025	2,780	86,0	97,0	120
9	80	NaOH	0,0033	0,692	91,0	84,5	270
10	100	NaOH	0,0033	2,800	94,8	96,8	120
11	80	Na_2CO_3	0,0033	0,546	91,0	74,7	240
12	100	Na_2CO_3	0,0033	2,565	96,2	95,8	120

Glicidolul utilizat în acest scop a fost preparat din α-glicerinmonoclorhidrină și sodiu metalic în mediu de eter etilic [8]. Produsul purificat prin rectificare are următoarele caracteristici: p.f.$_1$ = 41—42°C, $d^{25} = 1{,}115$, $n_D^{25} = 1{,}4304$. Analiza produsului (grupa epoxidică după Ross [4]) a arătat o puritate de 99,5%.

Rezultatele obținute în această serie de determinări sînt redate în tabela 1, constantele de viteză fiind calculate pentru reacția de ordinul 1 (pseudounimoleculară).

Mersul reacției a fost urmărit prin scăderea concentrației glicidolului, determinat prin metoda indicată.

Energiile de activare și factorii de frecvență ai acestei reacții au fost calculați pentru reacția în mediu neutru (experiențele 1, 2 și 3, tabela 1) și în prezență de NaOH (experiențele 4, 5, 6) și redate în tabela 2 și 3.

Tabela 2

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA DE HIDROLIZĂ A GLICIDOLULUI ÎN MEDIU NEUTRU

t, °C	*k*	ln *k*	*E*, cal/mol	*A*. min^{-1}
60	0,0010	—6,9078	18 314	$8{,}42 \cdot 10^8$
80	0,0043	—5,4491		
100	0,0189	—3,9685		

Tabela 3

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA DE HIDROLIZĂ A GLICIDOLULUI ÎN MEDIU BAZIC

t, °C	*k*	ln *k*	*E*, cal/mol	*A*. min^{-1}
40	0,0037	—5,5886	17 220	$3{,}34 \cdot 10^9$
60	0,0200	—3,9121		
80	0,0853	—2,4617		

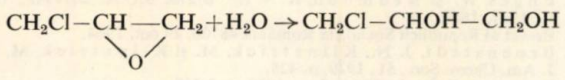
Diferența de viteză dintre reacția de hidroliză a glicidolului în mediu neutru și cea în prezența ionilor OH^- este apreciabilă (experiențele 1—5 și 2—6). În schimb, cea dintre reacțiile în prezență de NaOH și Na_2CO_3 este, după cum este și normal, minimă (experiențele 9—11 și 10—12). Se observă o creștere liniară a valorii constantei de viteză pe măsura creșterii concentrației ionilor OH^- (experiențele 6, 7, 8, 9). Factorul de creștere a constantei de viteză pentru fiecare 10°C este de circa 2,2, indiferent de mediul de reacție.

În această serie de experiențe s-a urmărit și randamentul în glicerină în diferite condiții de hidroliză (temperatură, concentrație de alcalii, timp de reacție). Acesta descrește peste un anumit timp de reacție și o concentrație prea mare de alcalii, din cauza reacțiilor de condensare, randamente optime pentru un timp de reacție acceptabil (120 min) obținîndu-se pentru o concentrație de 0,0033 mol/l Na_2CO_3 (96,2% — experiența 12, tabela 1), nu prea diferit însă de cel obținut dacă se înlocuiește carbonatul cu hidroxidul de sodiu (94,8% — experiența 10).

Energia de activare pentru reacția în prezența ionilor OH^- (concentrație 0,1 mol/l) este mai mică cu circa 1 kcal/mol decît cea pentru reacția în mediu neutru, valorile factorilor de frecvență fiind la același nivel.

Cinetica reacției de hidroliză a epiclorhidrinei

Hidroliza epiclorhidrinei:



a fost efectuată la 50, 60, 70 și 80°C în prezență de alcalii (NaOH) și în mediu neutru. Epiclorhidrina folosită la aceste determinări a fost preparată din glicerindiclorhidrină, prin dehidroclorurarea acesteia cu o soluție de 40% NaOH la 75—80°C [9]. Produsul rectificat are următoarele caracteristici: $p.f._{100} = 60—61\,°C$, $d_4^{20} = 1,181$, $n_D^{20} = 1,438$, puritatea produsului (grupa epoxidică după R o s s și a clorului după M o h r): 99,2%. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 4, constantele de viteză fiind calculate, ca și în cazul hidrolizei glicidolului, pentru reacții de ordinul 1.

Calculele s-au efectuat pe baza determinărilor scăderii concentrației de epiclorhidrină.

În condiții identice, viteza de hidroliză a epiclorhidrinei este de aproximativ două ori mai mare decît cea de hidroliză a glicidolului, iar factorul de creștere a constantei de viteză pentru fiecare 10°C, indiferent de concentrația ionilor OH^-, este aproximativ 2. Ca și în cazul hidrolizei glicidolului se observă aici o dependență liniară a constantei de viteză în raport cu concentrația ionilor OH^-.

Energia de activare și factorul de frecvență a hidrolizei epiclorhidrinei au fost calculate în cazul reacției în mediu neutru (experiențele 13, 14, 15 — tabela 4), valorile respective fiind redate în tabela 5.

În cazul acesta energia de activare este cu circa 2,5 kcal mai mică decît cea a reacției de hidroliză, în condiții identice, a glicidolului.

Tabela 4

VITEZA DE HIDROLIZĂ A EPICLORHIDRINEI
Concentrația epiclorhidrinei: 0,1 mol/l

Exp. nr.	t, °C	Alcalii	Concentrație alcalii, mol/l	k. 10^3. min^{-1}
13	50	—	—	0,130
14	60	—	—	0,230
15	70	—	—	0,544
16	80	—	—	1,080
17	70	NaOH	0,0033	0,630
18	80	NaOH	0,0033	1,270
19	70	NaOH	0,0066	0,792
20	80	NaOH	0,0066	1,590

Cinetica de dehidroclorurare a glicerinclorhidrinelor

Viteza reacțiilor de dehidroclorurare a glicerinmono- și diclorhidrinelor fiind foarte mare, a fost determinată la temperaturi joase (1, 20, 30 și 40°C). α-Monoclorhidrina a fost preparată din epiclohidrină prin hidratare în prezență de acid sulfuric (raport epiclorhidrină: apă = 1 : 3) și purificată prin distilare ($p.f._2 = 85—86°C$). β-Glicerindiclorhidrina a fost obținută din alcool alilic și clor, prin adiția acestuia în prezență de acid clorhidric și extracția produsului cu dicloretilenă [10]. După îndepărtarea dizolvantului și rectificarea diclorhidrinei ($p.f._{17} = 84°C$), s-a obținut un produs cu o puritate de 98,9% (analiză cromatografică gaz-lichid).

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 6, constantele de viteză fiind calculate pentru reacția de ordinul 2.

În condiții identice viteza reacției de dehidroclorurare a α-glicerinmonoclorhidrinei este de aproximativ 25 de ori mai mare decît cea de dehidroclorurare a β-glicerindiclorhidrinei, ambele decurgînd cu o viteză cu mult superioară aceleia de hidroliză a glicidolului și epiclorhidrinei. Acest din urmă fapt a

Tabela 5

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA DE HIDROLIZĂ A EPICLORHIDRINEI ÎN MEDIU NEUTRU

t, °C	k	ln k	E, cal/mol	A. min^{-1}
50	0,0013	—6,6455	15 722	$4,06.10^7$
60	0,0023	—6,0750		
70	0,0054	—5,2140		

Tabela 6

VITEZA DE DEHIDROCLORURARE A GLICERINCLORHIDRINELOR
Concentrația clorhidrinei = concentrația NaOH: 0,05 mol/l

Exp. nr.	t, °C	Glicerinclorhidrină	k. $1 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
21	1	α-mono	0,619
22	20	α-mono	5,770
23	30	α-mono	17,250
24	20	β-di	0,204
25	30	β-di	0,723
26	40	β-di	2,500

Tabela 7

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA DE DEHIDROCLORURARE A α-GLICERINMONOCLORHIDRINEI

t, °C	k	ln k	E, cal/mol	A, l. mol^{-1} · min^{-1}
1	0,619	—0,4796		
20	5,770	1,7527		
30	17,250	2,8476	18 383	$2{,}42.10^{14}$

Tabela 8

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA DE DEHIDROCLORURARE A β-GLICERINDICLORHIDRINEI

t, °C	k	ln k	E, cal/mol	A, l. mol^{-1} · min^{-1}
20	0,204	—1,5897		
30	0,723	—0,3244	22 570	$1{,}38.10^{16}$
40	2,500	0,9162		

permis urmărirea reacției de dehidroclorurare a ambelor clorhidrine atît prin determinarea scăderii concentrației ionilor OH^-, cît și prin apariția ionilor de Cl^-.

În ceea ce privește valoarea energiei de activare a reacției de dehidroclorurare a β-glicerindiclorhidrinei, aceasta este cu aproximativ 4,2 kcal mai mare decît în cazul α-monoclorhidrinei, ceea ce explică și diferența de viteză dintre aceste două reacții (tabelele 7 și 8).

Din analiza datelor obținute la studiul cinetic al reacțiilor care au loc în procesul de obținere a epiclorhidrinei și glicerinei din amestecul de glicerinclorhidrine, reiese un fapt foarte important, și anume: viteza reacției de dehidroclorurare a β-glicerindiclorhidrinei fiind de aproximativ 25 de ori mai mică decît cea de dehidroclorurare a α-monoclorhidrinei, se impune ca o condiție absolut necesară adăugarea de la început a întregii cantități de alcalii pentru ambele clorhidrine, și nu în două etape după metoda indicată într-un brevet recent [11] conform căreia se introduce la început cantitatea de hidroxid de sodiu necesară dehidroclorurării β-glicerindiclorhidrinei, striparea epiclorhidrinei formate și adăugarea ulterioară a restului de alcalii corespunzător glicerinmonoclorhidrinelor. În cazul acesta, hidroxidul de sodiu va reacționa preferențial cu α-glicerinmonoclorhidrina, iar cantități apreciabile de diclorhidrină vor fi antrenate cu vaporii de apă din mediul de reacție. Constanta de viteză a reacției de dehidroclorurare a α-glicerindiclorhidrinei este într-adevăr de aproximativ 200 de ori mai mare decît cea a β-glicerinclorhidrinei [12], ceea ce înseamnă de opt ori mai mare decît cea a α-monoclorhidrinei, dar în cazul de față este vorba numai de β-diclorhidrină, obținută prin clorurarea alcoolului alilic.

Datele cinetice obținute arată de asemenea necesitatea îndepărtării cît mai rapide a epiclorhidrinei din mediul de reacție (prin antrenare cu vapori de apă) și asigurării în continuare a unui timp de reacție suficient pentru hidroliza glicidolului la glicerină.

Aplicînd aceste rezultate într-o instalație continuă, cu diferite amestecuri de glicerinmono- și β-diclorhidrină, cantitatea de β-diclorhidrină variind între 10 și 20% față de cea a monoclorhidrinelor, s-au obținut randamente în epiclorhidrină de 95—98% față de diclorhidrină și în glicerină de 80—82% față de monoclorhidrine.

Bibliografie

1. Enges, W. și Redmond, A. N. În: Brevet S.U.A. 2077382; C.A. II, 1937, 1660.
2. Brevet al Republicii Socialiste România 48700, 29 oct. 1964.
3. Broenstedt, J. N., Kilpatrick, M. și Kilpatrick, M. În: J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 428.
4. Ross, W. C. În: J. Chem. Soc., 1950, p. 2 257.
5. Pritchard, J. G., și Long, F. A. În: J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, p. 2 667.
6. Ingold, C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry, New York, 1953.
7. Pritchard, J. G., și Long, F.A. În: J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, p. 6 008.
8. Rider, T. H. și Hill, A. J. În: J. Am. Chem. Soc., 52, 1930, p. 1 526.
9. Fairbourne, A. J. În: J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, p. 1 968.
10. William, C. În: Transactions 37, 1941, p. 171.
11. Brevet francez nr. 1328311, 22 apr. 1963.
12. De La Mare, P. B. D. și Pritchard, J. G. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 1 644.

M. Vîlceanu şi V. Savencu

Mărirea capacităţii agregatelor de spălare cu azot lichid şi utilizarea raţională a azotului în instalaţii de fabricare a amoniacului

În procesul de fabricare a amoniacului la Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ, purificarea de oxid de carbon a gazului convertit se face prin procedeul spălării cu azot lichid. Acest procedeu se aplică şi la combinatele de la Craiova şi Tg. Mureş.

În cadrul acţiunii de mărire a capacităţii fabricii de amoniac, unul dintre obiective l-a constituit verificarea rezervelor de capacitate a agregatelor de spălare cu azot lichid şi stabilirea modificărilor necesare atît constructive, cît şi funcţionale.

Articolul de faţă prezintă modul de rezolvare a valorificării rezervelor de capacitate şi pune în discuţie necesitatea dozării interne a gazului după spălarea cu azot lichid. Dozarea internă nu poate fi ignorată în condiţiile capacităţii limitate a celor două compresoare de azot, care trebuie să asigure nu numai azotul tehnologic, ci şi azotul din reţeaua de incendiu, asigurînd, pe lîngă economia de azot pentru spălare, şi compensarea pierderilor de frig din instalaţii, care sînt mai mari în anotimpul călduros.

Instalaţia de spălare cu azot lichid este compusă din trei agregate (cabine), dintre care două în funcţiune şi unul în rezervă. Ciclul de funcţionare a fiecărui agregat este de două—trei luni, fiind condiţionat de gradul de acumulare a oxizilor de azot şi a hidrocarburilor nesaturate, de înrăutăţirea schimbului de căldură prin depuneri în formă solidă de CO_2 şi ulei, precum şi de apariţia unor defecţiuni în sistemul de etanşare.

Fiecare agregat de spălare este constituit din trei părţi distincte:

— blocul de răcire preliminară şi de uscare a gazului care intră la spălare;

— blocul de temperaturi joase, ale cărui aparate sînt izolate între ele cu deşeuri de lînă şi închise într-o manta metalică;

— blocul de răcire preliminară şi de uscare a azotului de înaltă presiune pentru spălare.

Dintre acestea, singurul care a necesitat modificări în vederea măririi capacităţii a fost blocul de temperaturi joase. Gazul convertit, după ce a fost spălat de bioxid de carbon, intră în agregatul de spălare cu azot lichid cu o presiune de 26—28 atm, avînd următoarea compoziţie: H_2 90,36%, CO 4,2%, N_2 3,9%, CH_4 1,5%, O_2 0,1%.

După trecerea prin blocul de răcire preliminară, el se răceşte la —45...—48°C şi intră în blocul de temperaturi joase.

Conform schemei din figura 1, gazul parcurge schimbătoarele de căldură *5*, *6* şi *7*, răcindu-se pînă la —177...—185°C pe seama fracţiunii azot-hidrogen. În evaporatorul *8* îşi continuă răcirea pînă la —190...—195°C pe seama fracţiunii lichide oxicarbonice, care fierbe la presiunea de 1,1—1,3 ata, în spaţiul intertubular, după ce a fost trecută prin ventilul VD_1. În blazul evaporatorului *8* condensează şi se separă cea mai mare parte a metanului şi parţial oxidul de carbon. Această fracţiune metanică are următoarea compoziţie: CH_4 43,6%, H_2 6,4%, CO 31,4%, N_2 18,1%, O_2 0,1%.

Din evaporatorul *8*, gazul intră pe la partea inferioară în coloana *9*, unde, barbotînd în contracurent prin azotul lichid de pe cele 60 de talere ale coloanei, este supus unei purificări înaintate de oxid de carbon, metan, argon, oxigen.

Compoziţia fracţiunii de oxid de carbon care se separă în blazul coloanei *9* este: CO 27,0%, CH_4 3,0%, H_2 3,7%, N_2 66,3%.

După spălarea cu azot lichid, gazul convertit purificat, cu compoziţia 88—92% H_2, 12—8% N_2, 15 p.p.m. CO, 20 p.p.m. O_2 + Ar şi temperatura de —190...—195°C*, iese din coloana *9* şi răceşte în schimbătoarele *7*, *6* şi *5* gazul convertit nepurificat, încălzindu-se la —48...—52°C; cu această temperatură

---

* Limitele de temperatură indicate sînt determinate de: *a*) presiunea de fierbere a fracţiunii oxicarbonice în spaţiul intertubular al aparatului *8*; *b*) depuneri de substanţe sub formă solidă, ca: CO_2, oxizi de azot, hidrocarburi nesaturate, ulei pe suprafeţele schimbătoare de căldură; *c*) modul în care s-a făcut izolarea aparatelor menţionate de mediul înconjurător; *d*) presiunea gazului convertit care se purifică în coloanele de spălare; *e*) existenţa unor neetanşeităţi sau scăpări de gaze ce duc la pierderi însemnate de frig. Din cele menţionate reiese că limitele de temperatură depind de felul în care se exploatează instalaţia. În calculele noastre s-au folosit temperatura de —195°C şi presiunea de 26 ata la coloana de spălare cu azot lichid, parametri realizaţi în practică.

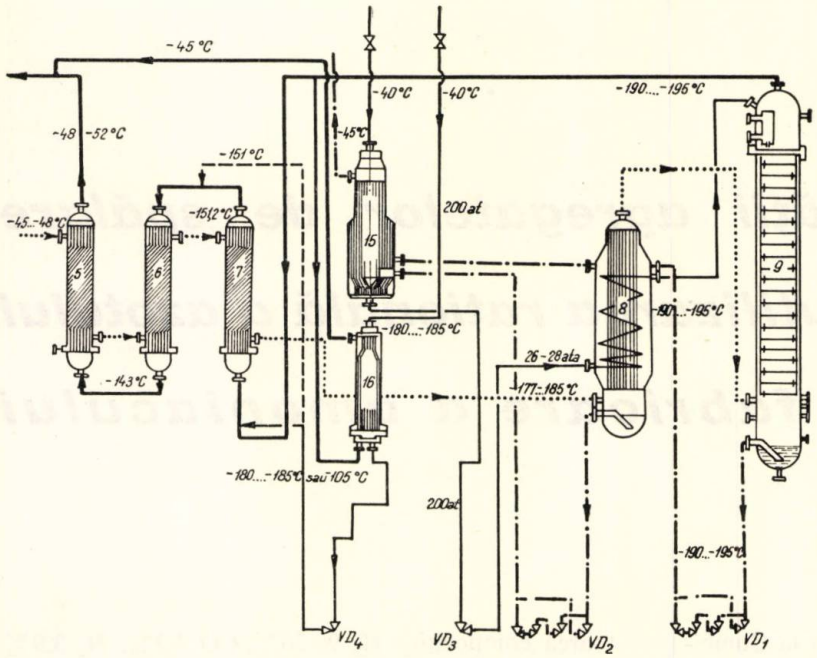


Fig. 1. Schema blocului de joasă temperatură a spălării cu azot lichid:
——— fracţiunea $H_2 + N_2$; ——— azot de înaltă presiune; —·—·—·— fracţiunea metanică şi oxicarbonică;.... gazul convertit iniţial; *5*, *6*, *7* — schimbătoare de căldură care răcesc gazul convertit iniţial de la — 45... — 48 la — 177 ... — 185°C; *8* — evaporatorul fracţiunii oxicarbonice (care subrăceşte azotul lichid şi gazul convertit); *9* — coloană de absorbţie a CO în azotul lichid; *15* — schimbător de căldură care răceşte azotul comprimat la 200 at. de la — 40 pînă la — 180... — 185°C; *16* — schimbător de căldură care răceşte azotul de dozare internă comprimat la 200 at, de la — 40 pînă la — 151°C; VD_1, VD_2, VD_3, VD_4 — ventile de destindere.

trece în blocul de răcire preliminară a gazului convertit.

După blocul de răcire preliminară, azotul avînd 200 at şi o temperatură de —40°C, trece prin schimbătorul de căldură *15*, unde îşi continuă răcirea pînă la —180...—185°C pe seama fracţiunii de metan şi a celei de oxid de carbon, care vin din evaporatorul *8*: prima din blaz, iar a doua din spaţiul intertubular.

În continuare, azotul se destinde de la 200 at la 26—28 ata prin ventilul VD_3, după care se subrăceşte în serpentinele evaporatorului *8* pînă la temperatura de —190...—195°C. Cu această temperatură intră în stare lichidă la partea superioară a coloanei de spălare.

Azotul este atît agentul de absorbţie a impurităţilor cît şi agentul ce produce frigul în instalaţie, asigurînd funcţionarea blocului la regimul de temperaturi stabilit.

Ţinînd seamă de sarcina atingerii unei capacităţi maxime a fabricii de amoniac, a fost necesar să se stabilească următoarele:

— dacă aparatele blocului de temperaturi joase pot fi încărcate la 23 000 Nm³/h gaz convertit, faţă de 17 000 Nm³/h încărcarea maximă prevăzută în proiect. Deşi necesarul mediu de gaz de agregat corespunzător capacităţii mărite este de 21 000 Nm³/h, s-a luat în considerare valoarea de 23 000 Nm³/h, avîndu-se în vedere că pot exista situaţii cînd unul dintre cele două agregate în funcţiune lucrează cu un debit sub media arătată;

— dacă capacitatea celor două compresoare de azot asigură necesarul pentru spălarea a 42000 Nm³/h gaz convertit, azotul de dozare şi, totodată, o rezervă permanentă de azot pentru reţeaua de incendiu.

1. Verificarea aparatelor blocului de temperaturi joase

a. Schimbătoarele de căldură

Din calculele efectuate pe baza parametrilor obţinuţi în practică rezultă că suprafeţele de schimb de căldură mai păstrează un exces de capacitate chiar şi la o încărcare de 23 000 Nm³/h pe agregat, aşa cum se arată în tabela 1.

b. Dimensiunile şi caracteristicile talerelor la coloana de spălare cu azot lichid

La o încărcare mărită au fost verificate următoarele elemente constructive principale: diametrul orificiilor la talere şi dispozitivul de deversare cu care este prevăzut fiecare taler.

Secţiunea prin sistemul de deversare a azotului lichid de pe un taler pe altul este prezentată în figura 2. În ceea ce priveşte orificiile, proiectul prevede un diametru de 0,8 mm pentru o încărcare de 15 000 Nm³/h gaz convertit. Pentru încărcarea de 23 000 Nm³/h s-au luat în consideraţie două valori: 0,9 şi 1,0 mm.

Comparînd datele din tabelele 2 şi 3 se constată că, adoptînd talere cu orificii de 0,9 mm, se obţine o cădere de presiune care asigură un contact intim între faze, fără mărirea cantităţii de azot pentru spălare. Două agregate pot fi încărcate la un debit total de 42 000 Nm³/h gaz convertit.

c. Verificarea numărului de talere, determinarea factorului real de adsorbţie

În proiect, numărul teoretic de talere necesar încărcării coloanei de la un debit de 15 000—17 000 Nm³/h gaz convertit este de 20 de bucăţi. La un coefi-

Tabela 1

Denumirea aparatului	Excesul de suprafaţă la 15 000 Nm³/h conform proiectului, %	Excesul de suprafaţă la 23 000 Nm³/h conform calculelor, %
Schimbătoarele *5* şi *6*	62,0	21,7
Schimbătorul *7*	160,0	55,0
Evaporatorul *8* (gaz convertit)	37,4	22,7
Evaporatorul *8* (azot de spălare)	154,0	390,0*
Schimbătorul *15:*		
— porţiunea de evaporare a fracţiunii CO	150,0	22,75
— porţiunea de încălzire a fracţiunii CO sub formă gazoasă	57,5	73,0
Schimbătorul *16*	265,0	246,0

* Creşterea excesului de suprafaţă la serpentina aparatului *8* are loc în practică datorită deplasării ponderii răcirii în evaporatorul aparatului *15*.

Tabela 2

DIMENSIUNILE ELEMENTELOR CONSTRUCTIVE ŞI CARACTERISTICILE FUNCŢIONALE LA TALERE CU ORIFICII DE $\varnothing = 0{,}9$ mm

Indicativul din figura 2	Denumirea elementului constructiv sau caracteristicii funcţionale	La 23 000 Nm³/h gaz convertit cu 3 200 Nm³/h azot de spălare	La 23 000 Nm³/h gaz convertit şi 4 000 Nm³/h azot de spălare, respectînd consumul specific de azot de spălare prevăzut în proiect	Datele din proiectul iniţial pentru 15 000 Nm³/h gaz convertit şi 2 619 Nm³/h azot de spălare, cu orificii având $\varnothing = 0{,}8$ mm	Dimensiunile şi caracteristicile funcţionale ale coloanei existente	Observaţii
L	Distanţa dintre talere, mm	82,3	97,2	74	95	Distanţa rezultată din calcul nu trebuie să depăşească distanţa reală
p	Căderea de presiune în interiorul coloanei, mm col. H_2O	1 700	1 890	1 450	1 600	—
Z_2	Înălţimea pragului de deversare, mm	21,25	—	20	20	În această situaţie coloana nu poate funcţiona la 23 000 Nm³/h gaz convertit şi 4 000 Nm³/h azot de spălare, deoarece se îneacă
A	Închiderea hidraulică, mm	7	—	6	6	
S_1	Deschiderea fantei de deversare, mm	8	—	7	7	
δ	Grosimea talerelor, mm	0,9	—	0,8	0,8	

cient de utilizare a talerului teoretic de 0,3334, coloana a fost prevăzută cu 60 de talere, ale căror orificii au un diametru de 0,8 mm.

Pentru calcularea numărului de talere teoretice, s-a folosit relaţia:

$$n = \frac{\lg \dfrac{A - C}{1 - C}}{\lg A} \qquad (1)$$

în care:

C este gradul de absorbţie a CO;

A — factorul de adsorbţie.

Gradul de adsorbţie C rezultă din raportul:

$$C = \frac{\text{CO intrat în coloană} - \text{CO ieşit din coloană}}{\text{CO intrat în coloană}} =$$

$$= \frac{750 - 0{,}414}{750} = 0{,}999448$$

Cei 750 Nm.³ CO conţinuţi în gazul care intră la spălare reprezintă 3,365% din 22 280 Nm.³/h gaz; diferenţa pînă la 23 000 Nm.³/h gaz a condensat în blazul evaporatorului *8*.

Valoarea de 0,414 Nm.³/h CO în gazul ieşit din coloană reprezintă 15 p.p.m.

Factorul de adsorbţie A rezultă din relaţia:

$$A = \frac{\alpha}{KV} \qquad (2)$$

în care:

α este cantitatea de azot de spălare la ieşirea din blazul coloanei, Nm.³/h. La determinarea acestei valori s-a exclus azotul care se evaporă la talerul superior şi care iese o dată cu hidrogenul spălat, datorită echilibrului de fază;

V — volumul de gaz la ieşirea din coloană a fracţiunii $H_2 - N_2$, Nm³/h;

K — constanta de echilibru a CO la temperatura de −195°C şi presiunea de 26 ata în amestecul $H_2 - N_2 - CO$, care iese din coloană.

Pentru o încărcare a agregatului de 21 000 Nm.³/h gaz convertit, din calcul rezultă următoarele valori:

$\alpha = 1\,465$ Nm.³/h;

$V = 20\,100$ Nm³/h;

$K = 0{,}055$ la −195°C şi 26 ata.

De aici rezultă pentru factorul de absorbţie valoarea:

$$A = \frac{1\,465}{0{,}055 \times 20\,100} = 1{,}32$$

Valorile factorului de absorbţie determinate în practică sînt cuprinse în limitele 1,32 şi 1,362, faţă de 1,358 cît era prevăzut în proiect.

Întrucît valorile K şi V pot fi considerate practic constante, rezultă că factorul de adsorbţie A este direct proporţional cu consumul de azot de spălare.

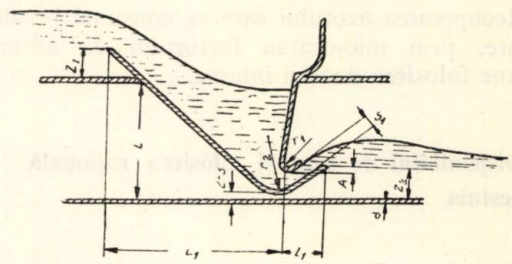


Fig. 2. Taler tip III [3]:

A — închiderea hidraulică; Z_2 — înălţimea pragului de deversare; S_1 — deschiderea fantei; d_0 — diametrul găurilor menţinînd pasul constant; δ — grosimea tablei.

L — distanţa dintre talere; Z_1 — pragul de înălţime minimă a stratului de lichid pe talere; L_1 şi l_1 — dimensiuni liniare ale elementului deversor.

Tabela 3

DIMENSIUNILE ELEMENTELOR CONSTRUCTIVE ŞI CARACTERISTICILE FUNCŢIONALE LA TALERELE CU ORIFICII DE ∅ = 1,0 mm

Indicativul din figura 2	Denumirea elementului constructiv sau caracteristicii funcţionale	La 23 000 Nm³/h gaz convertit cu 3275 Nm³/h 3 200 Nm³/h azot de spălare *	La 23 000 Nm³/h gaz convertit şi 4 000 Nm³/h azot de spălare respectînd consumul specific de azot de spălare prevăzut în proiect	Datele din proiectul iniţial pentru 15 000 Nm³/h gaz convertit şi 2 619 Nm³/h azot de spălare cu orificii avînd ∅ = 0,8 mm	Dimensiunile şi caracteristicile funcţionale ale coloanei existente
L	Distanţa dintre talere, mm	73,3	86	74	95
p	Căderea de presiune în interiorul coloanei, mm col. H_2O	1 330*	1 492	1 450	1 600
Z_2	Înălţimea hidraulică, mm	21,25	23,7	20	20
A	Închiderea hidraulică, mm	7	7	6	6
S_1	Deschiderea fantei de deversare, mm	8	9	7	7
δ	Grosimea talerelor, mm	1,0	1,0	0,8	0,8

* Rezistenţa mică ce apare în acest caz pe talere duce la un contact mai puţin intim între faze. S-ar impune deci mărirea rezistenţei prin introducerea une cantităţi mai mari de azot de spălare, soluţie neeconomică şi care, aşa cum se va vedea ulterior, nu permite nici dozarea internă.

Deoarece în instalaţie s-a atins în mod practic un factor de adsorbţie mai mic decît cel prevăzut în proiect, se pune problema menţinerii şi chiar a micşorării acestuia, în scopul folosirii unei cantităţi de azot de spălare la minimum necesar.

Introducînd valorile lui C şi A în relaţia (1), rezultă:

$$n = \frac{\log \frac{1{,}32-0{,}999448}{1-0{,}999448}}{\log 1{,}32} = 23 \text{ talere teoretice.}$$

La cele 60 de talere ale coloanei, coeficientul de utilizare a talerului teoretic va fi de $\frac{23}{60} = 0{,}383$, mai mare deci decît cel prevăzut în proiect. Funcţionarea talerelor cu un coeficient de utilizare cît mai mare depinde de menţinerea la un nivel minim a factorului de adsorbţie, valoarea acestuia sintetizînd şi reflectînd modul de funcţionare a întregului sistem de spălare cu azot lichid.

Un factor de adsorbţie mărit în mod nejustificat şi, deci, un coeficient redus de utilizare a talerului teoretic, duce la consum de azot de spălare în plus, care pleacă din instalaţie o dată cu fracţiunea de oxid de carbon arsă la făclie.

Recuperarea azotului care se consumă în plus la spălare, prin micşorarea factorului de adsorbţie, impune folosirea dozării interne.

2. Disponibilul de azot şi folosirea raţională a acestuia

Dozarea internă

Disponibilul de azot pentru spălare, dozarea externă a fracţiunii H_2-N_2 la raportul $H_2:N_2 = 3:1$ şi acoperirea necesarului din reţeaua de incendiu este limitat la 14 000 Nm³/h, corespunzător capacităţii totale a celor două compresoare de azot. Se poate arăta că producţia prevăzută poate fi obţinută fără a apela la cel de-al treilea compresor (rezervă).

La intrarea în agregatul de spălare cu azot lichid gazul convertit conţine:

$$H_2 = 21\,000 \times 0{,}905 = 18\,950 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$N_2 = 21\,000 \times 0{,}039 = 818 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Pierderile de hidrogen prin dizolvare în cele două fracţiuni (metan şi oxid de carbon), ţinînd seama şi de scăpările care se datoresc neetanşeităţilor, au fost determinate la o valoare medie de 2,18% din totalul cantităţii de hidrogen intrat. Astfel, din coloană vor ieşi:

$$H_2 = 18\,950 \times 0{,}9782 = 18\,500 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Din azotul conţinut în gazul ce intră în instalaţie, fracţiunea metanică reţine 13,9%, conform determinărilor prin calcul şi analize (în condiţiile de echilibru la — 185°C şi 26 ata). Deci, în coloana de spălare intră ca parte componentă a gazului convertit următoarea cantitate de azot:

$$818\ (1 - 0{,}139) = 712 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Lucrîndu-se în condiţii în care factorul de absorbţie este 1,32, din cantitatea totală de azot de spălare se adună în blazul coloanei 1 465 Nm³/h azot. Această valoare a fost confirmată de datele obţinute în practică cu talere, avînd diametrul găurilor de 0,9 mm. Cantitatea de azot arătată se pierde la făclie împreună cu restul fracţiunii de oxid de carbon. Ca atare, în sistem vor rămîne:

$$7\,000 - 1\,465 = 5\,535 \text{ Nm}^3/\text{h azot.}$$

Cum la această cantitate se adaugă azotul adus de gazul iniţial, cantitatea totală de azot este:

$$5\,535 + 712 = 6\,247 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Raportînd această valoare la 18 500 Nm³/h hidrogen se obțin 24 747 Nm³/h amestec $H_2 - N_2$, în care azotul reprezintă 25,25%.

Întrucît pentru sinteză este necesară o proporție de numai 25% azot, rezultă că plusul de 0,25, reprezentînd 77 Nm³/h azot, poate rămîne disponibil pentru rețeaua de incendiu.

Cele arătate sînt valabile numai în cazul utilizării dozării interne.

Prin dozarea internă se înțelege adăugarea în fracțiunea $N_2 - H_2$ (care iese din coloana de spălare) a unei cantități de azot de înaltă presiune în însuși interiorul blocului de temperaturi joase, fără a mai urma circuitul normal al azotului de spălare (schimbătorul *15*, evaporatorul *8*, coloana *9*). Azotul adăugat îndeplinește două funcții:

— îmbunătățește răcirea gazului proaspăt în schimbătoarele *6* și *5*;

— acoperă parțial necesarul de azot pentru sinteză înainte de a se face dozarea externă pînă la raportul $H_2 : N_2 = 3 : 1$.

Pe scurt, principiul de funcționare a dozării interne, conform proiectului, este în esență următorul (fig. 1, linia întreruptă):

Azotul destinat acestui scop, sub presiunea de 200 at, este trecut în aparatul *16*, unde se răcește de la —40 la —105°C pe seama unei părți din fracțiunea $H_2 - N_2$, care se încălzește de la —195 la —45°C. În continuare, azotul răcit la — 105°C se destinde în ventilul VD_4 de la 200 la 26—29 at, subrăcindu-se pînă la — 151°C, temperatură cu care intră în fracțiunea $H_2 - N_2$, care răcește gazul convertit în schimbătoarele *6* și 5.

Această variantă, cu adăugarea azotului de dozare internă înaintea schimbătorului *6*, prezintă dezavantajul unei eficiențe mai reduse, în ceea ce privește transferul frigului suplimentar (produs prin destinderea azotului) către gazul convertit, întrucît urmele de CO_2 pe care le conține acesta se depun sub formă de gheață, mai ales în schimbătoarele 5 și *6*.

O altă variantă prevede introducerea azotului de dozare înaintea schimbătorului *7*, prezentînd avantajul unui transfer de frig mai bun, întrucît în schimbătorul *7* nu se mai produc decît depuneri neînsemnate de CO_2. Inconvenientul acestei variante constă în faptul că, în acest caz, azotul trebuie răcit de la —40 la —185°C, pentru a se respecta regimul normal de temperatură al schimbătorului *7*, fapt care implică un debit mai mare al fracțiunii $H_2 - N_2$ de răcire și pierderi mai mari de frigorii prin nerecuperări (izolarea blocului și diferența de temperatură la capătul cald al schimbătorului *16*). Rămîne ca practica să stabilească varianta optimă din punctul de vedere al bilanțului termic.

În cele ce urmează se va arăta că obținerea unei producții zilnice maxime de amoniac și asigurarea unui azot de incendiu de circa 80 Nm³/h, utilizînd un singur compresor de azot, sau cantitatea dublă, utilizînd două compresoare de azot, fără a se apela la cel de-al treilea compresor de rezervă, nu sînt posibile decît în cazul dozării interne.

Din practică rezultă că pentru spălarea a 21 000 Nm³/h gaz convertit sînt necesari 1 465 Nm³ azot, care după spălare se adună în blazul coloanei și apoi sînt eliminați în atmosferă.

Pentru satisfacerea legii lui Henry la temperatura de —195°C de pe primul taler al coloanei este necesară o cantitate de 888 Nm³/h azot, care se adaugă celor 712 Nm³/h intrați cu gazul convertit.

De asemenea, în funcționarea fără dozare internă, pentru satisfacerea balanței de frig a blocului mai este necesară încă o cantitate de azot, care variază în limitele de 247—547 Nm³/h, funcție de pierderile inutile de frig prin neetanșeități și de pierderile de azot din blaz.

Recuperarea acestei pierderi constituie însuși scopul dozării interne.

Însumînd cele trei cantități menționate, rezultă că în coloana de spălare vor intra 2 600—2 900 Nm³/h *.

Pentru comparație, în figurile 3 și 4 se prezintă bilanțul azotului atît pentru funcționarea fără dozare internă, cît și pentru cea cu dozare internă.

Bilanțul azotului la funcționare fără dozarea internă

După cum se vede din figura 3, din cei 3 700 Nm³/h — debitul la treapta a V-a — 2 600—2 900 Nm³/h intră în coloana de spălare; diferența de 1 100—800 Nm³/h merge la dozarea externă după o destindere prealabilă la 26—29 ata, împreună cu cei 3 300 Nm³/h — debitați de treapta a III-a —, în total 4 100—4 400 Nm³/h azot trebuie să asigure dozarea externă cît și necesarul pentru rețeaua de incendiu.

Din cantitatea de 2 600—2 900 Nm³/h care intră în coloană, numai 888 Nm³/h participă alături de cei 712 Nm³/h intrați în fracțiunea $N_2 — H_2$ la satisfacerea legii lui Henry, azotul de spălare care reprezintă 1 465 Nm³/h și cel pentru acoperirea pierderilor de frig de 247—547 Nm³/h, pierzîndu-se în atmosferă, așa cum s-a arătat.

Deci, la obținerea gazului de sinteză $N_2 — H_2$ în raportul 3 : 1 participă:

4 100—4 400 Nm³/h azot pentru dozare externă;
888 Nm³/h azot pentru satisfacerea legii fazelor;
712 Nm³/h azot din gazul inițial,
adică în total 5 700—6 000 Nm³/h azot.

Așa cum s-a arătat, însă, pentru obținerea gazului de sinteză în raportul 3 : 1 sînt necesari 6 170 Nm³/h

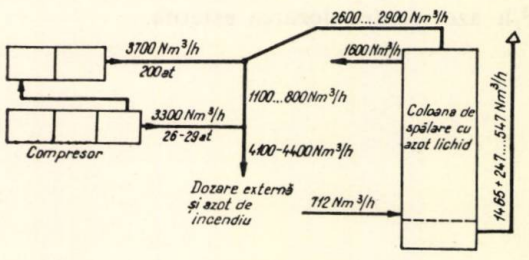


Fig. 3.

* Considerînd consumul maxim de azot 2 900 Nm³/h pentru 21 000 Nm³/h gaz convertit inițial, pentru 23 000 Nm³/h gaz convertit inițial vom avea un necesar de azot ≈ 3 200 Nm³/h.

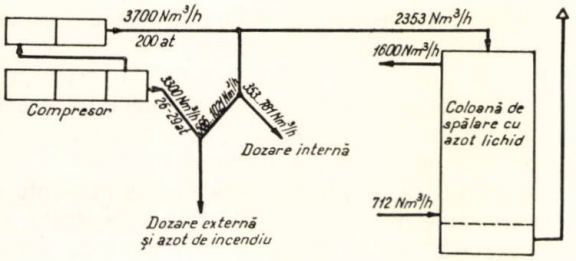


Fig. 4.

azot; rezultă că funcționarea fără dozare internă nu poate asigura producția maximă de amoniac și cu atît mai puțin azotul de incendiu, rezultînd un deficit de azot de 170—470 Nm³/h azot.

Bilanțul azotului la funcționarea cu dozare internă

Această variantă poate asigura prin funcționarea a numai două compresoare de azot atît azotul de sinteză, cît și azotul de incendiu.

În scopul dozării interne, după cum se vede și din figura 4, din cantitatea de 3 700 Nm³/h azot refulată de treapta a V-a a compresorului nu vor intra în coloană decît 2 353 Nm³/h, adică cantitatea de azot de spălare (1 465 Nm³/h) și a celui necesar echilibrului de fază (888 Nm³/h), fără a se mai introduce azotul pentru asigurarea balanței de frig.

Pentru ca totuși balanța de frig să rămînă aceeași (asigurîndu-se în coloană temperatura de —195°C), o cantitate de azot de înaltă presiune va trebui să cedeze sistemului frigul necesar prin destindere de la 200 la 26—29 ata echivalent cu cel pe care l-ar fi cedat cei 247—547 Nm³/h din varianta fără dozare internă prin destindere de la 200 ata la presiunea atmosferică.

Întrucît efectul caloric al azotului utilizat pe circuitul dozării interne reprezintă circa 70% din cel obținut pe circuitul normal, rezultă că pentru dozarea internă va fi necesară o cantitate de $\frac{243-547}{0,7}$ 100% Nm³/h, adică o cantitate de 353—781 Nm³/h luată de la treapta a V-a a compresorului, destinsă cu ventilul VD_4 (fig. 2), care cedează frigul în aparatele *6* și *5*, unindu-se apoi cu cei 3 300 Nm³/h azot pentru dozarea externă.

Deci, la obținerea gazului de sinteză $N_2—H_2$, raportul 3 : 1, participă:

3 866—4 321 Nm³/h azot pentru dozare externă;
888— 888 Nm³/h azot pentru satisfacerea legii fazelor;
712— 712 Nm³/h azot din gazul inițial;
781— 353 Nm³/h azot de dozare internă,

adică în total 6 247—6 294 Nm³/h.

Întrucît pentru realizarea raportului 3 : 1 sînt necesari 6 170 Nm³/h azot, rezultă că prin dozare internă două compresoare pot asigura producția maximă de amoniac și azotul de incendiu.

Concluzii

1. Două cabine de spălare cu azot lichid asigură capacitatea maximă de amoniac prin mărirea diametrului orificiilor talerelor de la 0,8 la 0,9 mm, plus unele modificări în construcția talerelor, arătate anterior.

2. Două compresoare de azot pot asigura producția de amoniac și necesarul de azot de incendiu numai prin funcționarea cu dozare internă, realizînd o micșorare a consumului specific de azot de la 920 la 800 Nm³/t amoniac.

3. Chiar prin utilizarea dozării interne se pierde o cantitate de frig prin destinderea a 566—1 021 Nm³/h azot de la 200 la 26—29 ata pe fiecare compresor de azot; prin recuperarea acestui frig s-ar putea intensifica regimul de funcționare a cabinelor.

4. Cantitatea de 1 465 Nm³/h azot de spălare asigură purificarea înaintată a gazului (pînă la circa 20 p.p.m.), chiar în cazul unei creșteri a concentrației CO față de normal cu pînă la 1%, înainte de cabine.

Întrucît spălarea cu azot lichid este urmată în fluxul tehnologic de ultima fază de purificare, precataliza, a cărei funcționare nu este influențată de eventualele mici creșteri ale CO în gaz după cabine, cantitatea de 1 465 Nm³/h necesară spălării și care se pierde în atmosferă ar putea fi micșorată, diferența urmînd a fi utilizată la prelucrarea unei cantități suplimentare de gaz convertit.

Bibliografie

1. Atroşenko, V. I., Ghelperin, I. I., Zasorin, A. P. ş.a. Metodî rascetov po tehnologhii sveazannovo azota. Izd. harkovskovo ordina Trudovobo Krasnovo Znameni Gosudarstvennovo Universiteta imeni A. M. Gorkovo, Harkov, 1960, p. 65—83.
2. VNIIHIMAŞ, 3, nr. 1, 1960, p. 27—33.
3. Gherş, Ş. Ia. Glubokoe ohlajdenie. Part. 1. Termodinamiceskie osnovî sijenîh i razdeleniia gazov s prilojeniem atlasa diagramm. Gosenergoizdat M. L., 1957, p. 250—258.
4. Gherş, Ş. Ia. Glubokoe ohlajdenie. Part. 2. Gosenergoizdat, M. — L-1960, p. 258—261, 434.
5. *** În: Trudî G.I.A.P., Moscova XI, 1960, p. 149—184.

112950/62

W. Kast*

Transferul de substanţă la vaporizare, condensare şi absorbţie pe suprafeţe libere de lichide

Transferul de căldură şi de substanţă între suprafaţa unui lichid şi un curent de gaze sau vapori intervine în multe procese din ingineria chimică. În acest caz lichidul, mai ales sub forma unui film subţire în mişcare pe o placă sau ca picături, este adus în contracurent cu un curent de gaze. Transferul de căldură şi de substanţe care are loc poate avea, de exemplu, ca efect răcirea apei (turn de răcire), evaporarea sau vaporizarea apei (evaporator pelicular, uscător prin pulverizare), absorbţia sau desorbţia unei componente gazoase, umectarea unui gaz (instalaţie climaterică).

În timp ce despre transferul de căldură şi de substanţă între o suprafaţă liberă şi un curent de lichid sau gaze care curge deasupra sa există numeroase lucrări, cunoştinţele noastre despre parametrii respectivi şi efectul lor la transferul prin suprafaţa liberă a unui lichid către un curent de gaze sînt reduse. De aceea, în lucrarea de faţă vor fi prezentate rezultate experimentale privind transferul de substanţă între un film de lichid şi un curent de gaz, precum şi cel dintre un curent de gaz şi picături căzătoare de lichid şi se va căuta o interpretare a lor pe baza relaţiilor cunoscute. Drept lichid s-a folosit apa, drept gaz aerul, care sînt conduse în contracurent. Despre hidrodinamica filmului de lichid în mişcare pe un perete nu trebuie relatat aici. Legile necesare pot fi scoase din lucrări cunoscute [1, 2].

Schimbul de căldură şi de substanţă în cazul mişcării în contracurent

Dacă se consideră un element de suprafaţă dF într-un schimbător (fig. 1), atunci pentru bilanţul de substanţă** este valabilă relaţia:

$$dW = -L dx^{***} \qquad (1)$$

şi pentru bilanţul de energii, relaţia:

$$dQ = d(Wi_W) = -L di \qquad (2)$$

Dacă se introduc coeficienţii de transfer de căldură şi de substanţă α, respectiv β_x, conform definiţiilor următoare, atunci:

$$-dQ = Lc'_p d\vartheta_L = \alpha dF(\vartheta_W - \vartheta_L)$$

$$-dW = L dx = \beta_x dF(x'' - x) \qquad (3)$$

Pentru schimbul dintre aer şi apă este valabilă relaţia lui Lewis, după care:

$$\frac{\alpha}{\beta_x} = c'_p \qquad (4)$$

La alte perechi de substanţe relaţiile diferenţiale următoare trebuie înlocuite cu alte relaţii (3).

Ţinînd seamă că entalpia aerului este dată de expresia:

$$i = (c_{PL} + x c_{PD})\vartheta_L + x r_0 = c'_p \vartheta_L + x r_0 \qquad (5)$$

se obţine pentru variaţia entalpiei apei, respectiv a temperaturii apei, a entalpiei aerului şi a umidităţii

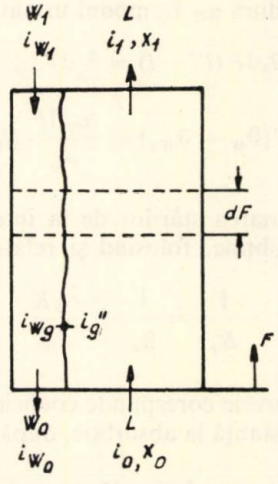


Fig. 1. Notaţii la schimbul de căldură şi de substanţă.

* Conducătorul secţiei de inginerie chimică Fried. Krupp Chemieanlagenbau, Essen.

** Notaţiile sînt date la sfîrşitul lucrării.

*** Dacă mişcările aerului şi apei au loc în echicurent, trebuie să se introducă atît în această ecuaţie cît şi în cele care urmează W cu semnul plus; la mişcarea în contracurent, W are semnul minus.

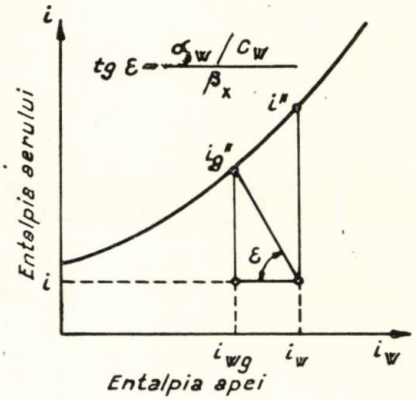


Fig. 2. Variațiile de entalpie ale aerului și apei.

aerului, respectiv a temperaturii aerului și a presiunii vaporilor de apă în aer, următorul sistem de relații diferențiale cuplate:

$$W\mathrm{d}i_W = -\beta_x \mathrm{d}F[(i_g'' - i) - i_W(x_g'' - x)] \quad (6.1)$$

$$L\mathrm{d}i = \beta_x \mathrm{d}F(i_g'' - i) \quad (6.2)$$

$$L\mathrm{d}x = \beta_x \mathrm{d}F(x_g'' - x) \quad (6.3)$$

$$L\mathrm{d}\vartheta_L = \beta_x \mathrm{d}F(\vartheta_{Wg} - \vartheta_L) \quad (6.4)$$

$$L\mathrm{d}p_D = \beta_x \mathrm{d}F(p_{Dg} - p_D) \quad (6.5)$$

Mărimile prevăzute cu semnul secund ('') și cu indicele g se referă la starea aerului saturat în vapori de apă de la interfața apă-aer, la temperatura din interfață. Această temperatură nu se cunoaște în mod obișnuit, și uzual se determină valorile de saturație la temperatura medie a apei (i'', x'', ϑ_W etc.). În acest caz, însă, coeficientul de transfer de substanță β_x trebuie înlocuit cu coeficientul total de transfer de substanță B_x, care conține atît rezistența la trecerea prin filmul de gaz, ca β_x, precum și cea din partea apei. După cum se poate recunoaște ușor, raportul dintre cei doi coeficienți de transfer de substanță este:

$$\frac{B_x}{\beta_x} = \frac{i_g'' - i}{i'' - i} \quad (7)$$

Din partea apei se poate defini un coeficient de transfer de căldură α_W în modul următor:

$$\mathrm{d}Q = B_x \mathrm{d}F(i'' - i) = \beta_x \mathrm{d}F(i_g'' - i) =$$

$$= \alpha_W \mathrm{d}F(\vartheta_W - \vartheta_{Wg}) = \frac{\alpha_W \mathrm{d}F}{c_W}(i_W - i_{Wg}) \quad (8)$$

După eliminarea stărilor de la interfață, — necunoscute — se obține, folosind și relația $\mathrm{d}i/\mathrm{d}i_W = K$:

$$\frac{1}{B_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{c_W K}{\alpha_W} \quad (9)$$

Această expresie corespunde coeficientului total de transfer de substanță la absorbție, după teoria filmului dublu.

Dacă, așa cum se întîmplă deseori, la proiectarea aparatelor de schimb de substanță se reprezintă entalpia aerului funcție de cea a apei (fig. 2), atunci starea de la interfață poate fi determinată în modul indicat, din panta:

$$\frac{\alpha_W / c_W}{\beta_x}$$

Un calcul al coeficienților de transfer de căldură de partea apei dă valori între $\alpha_W = 10\,000$ și 40 000 kcal/m².h.°C.

După măsurători mai recente [16], coeficienții de transfer de căldură sînt, însă, atît în cazul filmelor de lichid, cît și al picăturilor, pînă la circa de șase ori mai mari decît au fost prevăzuți teoretic. De aceea:

$$\frac{c_W K}{\alpha_W} \ll \frac{1}{\beta_x}$$

și deci se poate considera $B_x \approx \beta_x$ și $i_g'' \approx i''$.

Instalații experimentale

Măsurătorile coeficienților de transfer de căldură sau de substanță între un film de lichid în mișcare pe o placă verticală și aer în contracurent s-au efectuat într-un cilindru de sticlă cu diametrul interior de 100 mm și lungimea de 1,40 m (fig. 3). Filmul de apă era răspîndit uniform pe diametrul interior al cilindrului cu ajutorul unui preaplin cu intrare tangențială. Alimentarea s-a făcut de la un vas de nivel prin intermediul unui ventil de reglare, unui rotametru etalonat și unui schimbător de căldură reglabil pentru încălzirea apei. Aerul a fost introdus în cilindrul pulverizat prin intermediul unui tub deplasabil, cu un diametru de 70 mm. El a putut fi încălzit sau răcit în schimbătorul de căldură, așa încît a fost posibil să se efectueze încercările atît cu apă caldă (pînă la 60°C) și aer rece, cît și cu apă rece (10°C) și aer cald (pînă la 70°C). Această variație a fost necesară în vederea

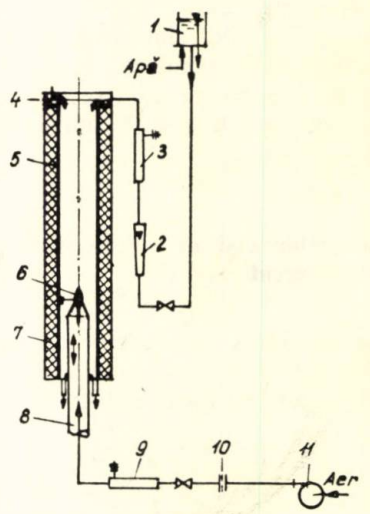


Fig. 3. Reprezentarea schematică a instalației experimentale pentru măsurarea schimbului de căldură și de substanță pe filme de lichid în mișcare pe un perete:

1 — vas de nivel; *2* — rotametru; *3* — schimbător de căldură; *4* — recipient de preaplin; *5* — cilindru pentru schimb; *6* — corp de deplasare cu termoelemente; *7* — izolare; *8* — intrare de aer deplasabilă; *9* — încălzitor sau răcitor de aer; *10* — supapă; *11* — suflantă.

stabilirii eventualelor diferențe de coeficienți de transfer de substanță, care au fost cerute într-o lucrare mai recentă [4]. Cantitatea de aer a fost variată de la 10 la 150 kg/h, și cantitatea de apă de la 45 la 400 kg/h.

Pentru interpretare au mai stat la dispoziție rezultatele experimentale obținute pe un turn de răcire model, cu secțiunea de 0,5 m². În interior erau montate canale longitudinale cu dimensiuni diferite de 0,8 pînă la 1,8 m lungime. Apa s-a scurs peste aceste canale sub formă de film. Au mai fost variate, de asemenea, cantitatea de aer și de apă, precum și temperatura de intrare a apei.

În schimbătorii tehnici, schimbul are loc foarte rar numai pe un film de lichid descendent. Depinzînd de modul de introducere a lichidului și de repartiția lui, au loc concomitent o pulverizare și o picurare. De aceea se vor prezenta aici cîteva încercări orientative asupra schimbului de căldură și de substanță pe picături căzătoare. Instalația experimentală simplă a fost alcătuită dintr-un cilindru de sticlă cu diametrul interior de 100 mm și lungimea de 1,40 m, în care cădeau picăturile.

La toate încercările diametrul picăturilor a fost menținut constant la 5,3 mm.

Interpretarea experiențelor

La măsurători a fost determinată variația temperaturii apei în diferite condiții de lucru. De aceea, calcularea coeficientului de transfer de substanță trebuie făcută pornind de la ecuația (6.1), care, ținînd seamă de ecuațiile (1) și (6.3), mai poate fi scrisă:

$$W\mathrm{d}i_W = -\beta_x \mathrm{d}F\,(i'' - i) + i_W L\mathrm{d}x = \\ = -\beta_x \mathrm{d}F\,(i'' - i) - i_W \mathrm{d}W$$

Dacă se face abstracție de vaporizarea completă a filmului de apă sau a picăturilor (uscare), atunci:

$$i_W \mathrm{d}W \ll W\mathrm{d}i_W$$

În acest caz:

$$W\mathrm{d}i_W = -\beta_x \mathrm{d}F\,(i'' - i)$$

sau:

$$\frac{\beta_x F}{W} = -\int_{i_{W_0}}^{i_{W_1}} \frac{\mathrm{d}i_W}{i'' - i} \qquad (10)$$

Această relație este cunoscută ca ecuație fundamentală a lui Merkel [5] și expresia nedimensională:

$$k_V = \frac{\beta_x F}{W} \qquad (11)$$

este numită cifră de vaporizare.

În literatura de specialitate americană integrala din ecuația (10) este denumită «numărul unităților de transfer N» și expresia:

$$\frac{H}{N} = \frac{W}{\beta_x U}$$

cînd se introduce înălțimea H și suprafața de schimb U pe unitatea de lungime a înălțimii ($F = H \cdot U$) drept «înălțimea unității de transfer» (HTU).

Cantitatea de căldură cedată de apă este:

$$Q = W\,(i_{W_1} - i_{W_0})$$

care, ținînd seamă de ecuația (10), mai poate fi scrisă:

$$Q = \beta_x F \frac{i_{W_1} - i_{W_0}}{-\int_{i_{W_0}}^{i_{W_1}} \frac{d_{i_W}}{i'' - i}} = \beta_x F \Delta i_{Wm} \qquad (12)$$

Dacă se compară această relație cu relația corespunzătoare schimbului de căldură în contracurent, se poate constata că în locul temperaturii medii logaritmice a apărut expresia Δi_{Wm}.

Entalpia aerului i, care trebuie introdusă în ecuația (10) sau (12), funcție de entalpia apei i_W, se obține din relația de bilanț (2) cu simplificările arătate mai sus, și rezultă:

$$W\mathrm{d}i_W = -L\mathrm{d}i$$

care după integrare între limitele $i_0 \cdot/\cdot i_1$, respectiv $i_{W_0} \cdot/\cdot i_{W_1}$ devine:

$$i = i_0 - \frac{W}{L}(i_W - i_{W_0}). \qquad (13)$$

Ca suprafață de schimb F se introduce, chiar la suprafețele ondulate ale filmului de lichid sau ale picăturilor, suprafața netedă, deoarece mărirea prin ondulații este mică [1]. În cazul filmului aceasta este simplu:

$$F = H \cdot U$$

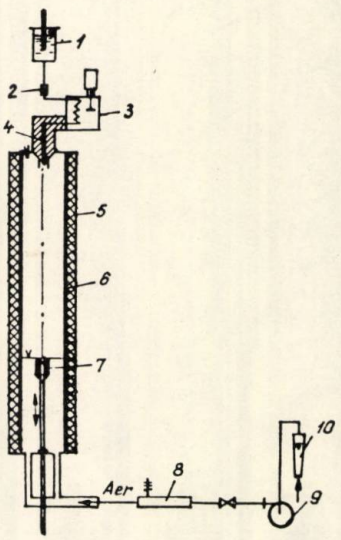


Fig. 4. Reprezentarea schematică a instalației experimentale pentru măsurarea schimbului de căldură și de substanță pe picături căzătoare:

1 — sticlă Mariotte; *2* — capilare; *3* — termostat; *4* — duză; *5* — izolare; *6* — tub pentru schimb; *7* — pîlnie colectoare; *8* — încălzitor de aer; *9* — suflantă; *10* — rotametru.

În cazul picăturilor trebuie introdusă suma suprafețelor tuturor picăturilor care se găsesc concomitent în porțiunea de măsurat:

$$F = n\, t_H \pi d^2$$

(n este numărul de picături în unitatea pe timp, $t_H = \frac{1}{g}\sqrt{2g\,H}$ — timpul de cădere pentru înălțimea de cădere H, d — diametrul picăturilor); în mod corespunzător, cantitatea de apă din picături este dată de expresia:

$$W = n\frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho_W$$

așa încît raportul F/W în ecuația (10) se scrie:

$$\frac{F}{W} = \frac{6t_H}{d\rho_W} \qquad (14)$$

Ca timp de cădere se poate introduce, la înălțimile mici de cădere din instalațiile experimentale, căderea fără frecare.

Reprezentarea rezultatelor experimentale

Deoarece rezistența la transfer, în cazul tratat, al transferului simultan de căldură și de substanță, apare aproape exclusiv de partea gazului, se va încerca reprezentarea rezultatelor experimentale, așa cum se obișnuiește, și s-a dovedit a fi utilă la problemele de transfer de căldură și de substanță, funcție de grupuri nedimensionale, în forma:

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{f}\left(\mathrm{Re}_L,\ \mathrm{Pr},\ \frac{D}{H}\right)$$

$$\mathrm{Sh} = (\mathrm{Nu}') = \mathrm{f}\left(\mathrm{Re}_L,\ \mathrm{Sc},\ \frac{D}{H},\ \frac{P_{Dm}}{P}\right)$$

Rezultatele vor fi apoi comparate cu rezultate cunoscute. Aceste legi au fost deduse și confirmate pentru transferul de căldură și de substanță la un perete solid. În cazul transferului de căldură și de substanță la o suprafață de lichid liberă, relațiile trebuie completate cu o funcție care cuprinde forma (ondulațiile) acestei suprafețe și influența ei asupra rezistenței de trecere în filmul din partea gazului. Se consideră că această influență poate fi descrisă de densitatea de pulverizare $\frac{W}{U}$, respectiv prin numărul lui Reynolds al filmului de lichid:

$$\mathrm{Re}_W = \frac{W}{U\rho_W\nu_W}$$

În cazul picăturilor căzătoare, numărul lui Reynolds este format cu viteza de cădere a picăturilor:

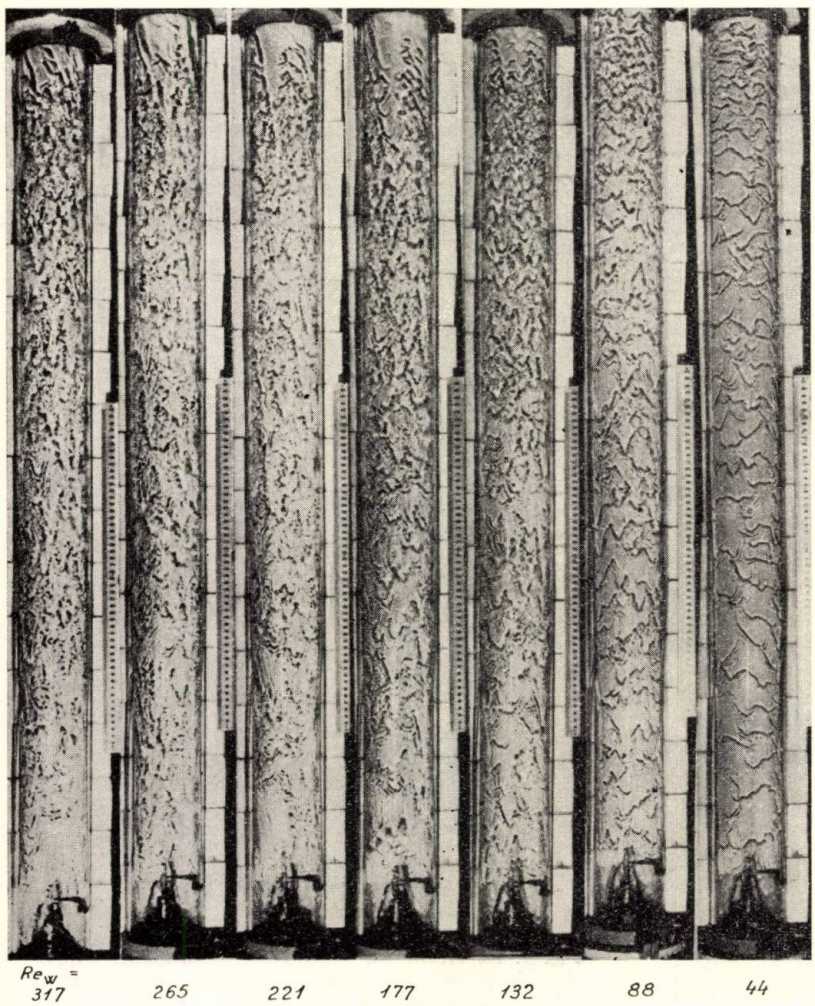
$$\mathrm{Re}_F = \frac{W_F d}{\nu}$$

În figura 5 se vede cum arată suprafețele filmelor de lichid.

Acțiunea ondulațiilor asupra transferului de substanță va fi similară aceleia a rugozităților peretelui asupra transferului de căldură în țevi [6, 7].

Rezultatele experimentale pentru filmul de lichid au fost reprezentate în forma:

$$\frac{\mathrm{Sh}\left(1 - \frac{P_{Dm}}{P}\right)}{\mathrm{Sc}^{0,44}\left[1 + \psi\left(\frac{D}{H}\right)\right][1 + \varphi\,(\mathrm{Re}_W)]} = \mathrm{f}\,(\mathrm{Re}_L) \qquad (15)$$



Fig, 5. Fotografii ale filmului pentru diverse numere Reynolds,

Influența presiunii parțiale medii:

$$P_{Dm} = \frac{1}{2}(P_{D''} + P_{DL})$$

și a numărului lui Schmidt $\mathrm{Sc} = \frac{\nu}{\delta_L}$ a fost luată din lucrări cunoscute [8, 9]. Numărul lui Sherwood, Sh, sau numărul lui Nusselt, Nu', pentru transferul de substanță, cum mai este numit, este dat de expresia:

$$\mathrm{Sh} = \frac{\beta_x D}{\delta_L}$$

unde D este diametrul cilindrului sau — în cazul unor diametre necirculare — diametrul hidraulic, și δ_L — coeficientul de difuziune pentru vapori de apă în aer.

Funcțiile $\frac{W}{U}$, respectiv $\varphi\,(\mathrm{Re}_W)$ și $\psi\left(\frac{D}{H}\right)$, au fost astfel determinate încît toate valorile măsurate sînt redate printr-o curbă cu devieri cît mai mici.

Influența densității de pulverizare este relativ mică (fig. 6), $\varphi\,(\mathrm{Re}_W)$ devine cel mult 0,30; ea este însă atît de mare încît din experiențe la o densitate de pulverizare nu se poate deduce nici o legitate generală [10, 11].

O influență mult mai mare o are raportul dintre diametrul tubului D și parcursul H al filmului. Acestui lucru nu i s-a dat atenție la încercările anterioare. S-a mai dovedit apoi că trebuie să se facă o diferențiere între încercările cu apă caldă și aer mai rece, adică la vaporizare, și cele cu apă rece și aer cald, adică, în general, la condensare. Atît alura lui $\psi\left(\frac{D}{H}\right)$ (fig. 7), cît și trasarea rezultatelor experimentale după ecuația (14) prezintă diferențe caracteristice. Factorul $1 + \psi\left(\frac{D}{H}\right)$ la condensare este, în cazul $\left(\frac{D}{H}\right) > 0{,}2$, cu 43% mai mare decît cel la vaporizare. Cînd $\frac{D}{H} < 0{,}2$, cei doi factori se apropie, și la $\frac{D}{H} \approx 0{,}08$ sînt egali. Pentru transferul de căldură în țevi $\psi\left(\frac{D}{H}\right) = \frac{D^{2/3}}{H}$ [12]. Valorile lui $\psi\left(\frac{D}{H}\right)$, cu mult mai mari în cazul transferului de substanță la o suprafață liberă de lichid, la un raport $\frac{D}{H}$ mare, se datoresc, probabil, turbulenței respective în curentul de gaz care curge peste filmul ondulat.

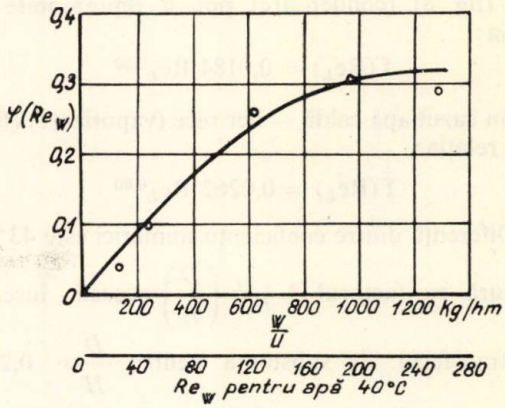


Fig. 6. Influența cantității de apă asupra schimbului de căldură și de substanță.

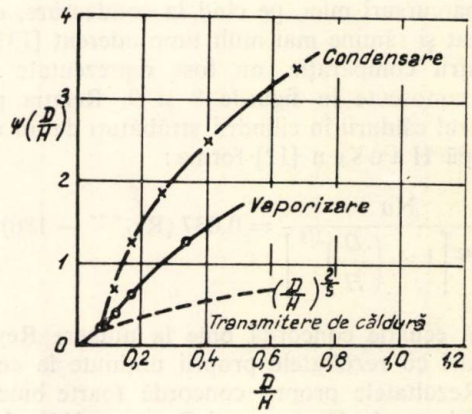


Fig. 7. Influența parcursului asupra schimbului de căldură și de substanță.

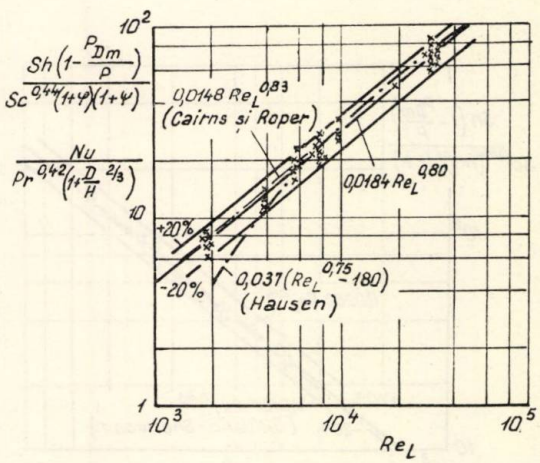


Fig. 8. Reprezentarea rezultatelor experimentale la condensare.

Rezultatele experimentale în cazul apă rece — aer cald (fig. 8) (condensare) pot fi reprezentate prin relaţia:

$$f(Re_L) = 0{,}0184\ Re_L^{0{,}80} \qquad (16)$$

cele în cazul apă caldă — aer rece (vaporizare) (fig. 9) prin relaţia:

$$f(Re_L) = 0{,}0262\ Re_L^{0{,}80} \qquad (17)$$

Diferenţa dintre coeficienţii numerici este 43%; în legătură cu factorul $1 + \psi\left(\frac{D}{H}\right)$ aceasta înseamnă că transferul de substanţă pentru $\frac{D}{H} > 0{,}2$ este acelaşi la vaporizare şi la condensare (fig. 10). De-abia la parcursuri H mai mari rezultă o deosebire, care poate fi explicată prin dependenţa stratului-limită de partea gazului de direcţia transferului de substanţă. În lucrări mai recente s-a arătat că atunci cînd curentul de substanţă este perpendicular pe suprafaţă, la vaporizare stratul-limită se desprinde după parcursuri mici, pe cînd la condensare, el este stabilizat şi rămîne mai mult timp aderent [13].

Pentru comparaţie, au fost reprezentate cîteva relaţii cunoscute în figurile 8 şi 9. Relaţia pentru transferul căldurii în cilindrii străbătuţi de un curent are după H a u s e n [12] forma:

$$\frac{Nu}{Pr^{0{,}42}\left[1 + \left(\frac{D}{H}\right)^{2/3}\right]} = 0{,}037\,(Re_L^{0{,}75} - 180) \qquad (18)$$

Această ecuaţie concordă bine la numere Reynolds mai mari cu rezultatele proprii obţinute la condensare. Rezultatele proprii concordă foarte bine şi cu cele obţinute de C a i r n s şi R o p e r [11], dacă se înlocuieşte factorul indicat de ei:

$$\left(1 - \frac{P_{Dm}}{P}\right)^{0{,}83} \text{ prin } \left(1 - \frac{P_{Dm}}{P}\right)$$

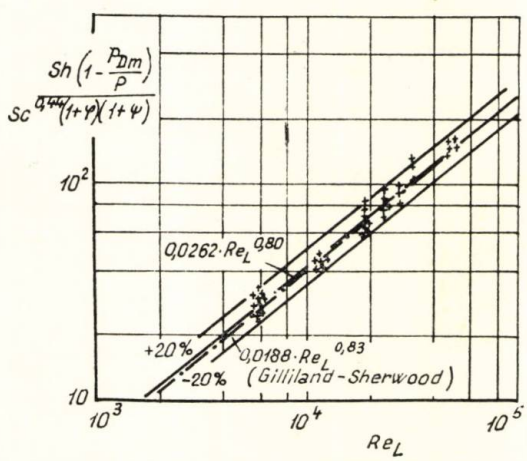


Fig. 9. Reprezentarea rezultatelor experimentale la vaporizare.

La experimentările prezentate aici, P_{Dm} atît de mic $\left(\frac{P_{Dm}}{P} < 0{,}05\right)$, încît cele două valori numerice sînt practic egale. Prin urmare, la condensare se confirmă analogia dintre transferul de căldură şi de substanţă, aşa cum a găsit şi H e y s e r [13] la experienţele de condensare.

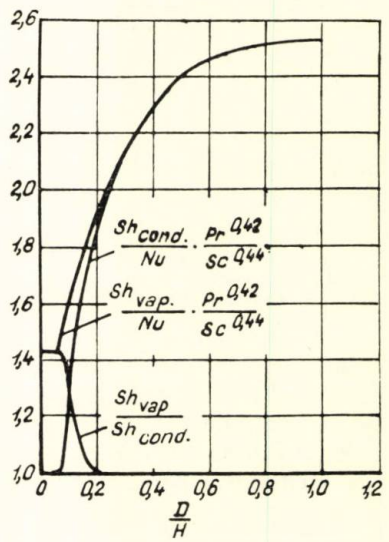


Fig. 10. Deosebirea de comportare la schimbul de substanţă la condensare şi vaporizare, în funcţie de parcurs.

La vaporizare, coeficienţii de transfer de substanţă găsiţi sînt — aşa cum s-a menţionat — cu 43% mai mari decît cei obţinuţi la condensare. Rezultatele experimentale proprii concordă, de asemenea, perfect cu cele ale lui G i l l i l a n d şi S h e r w o o d [10], care, la măsurarea transferului de căldură în aceeaşi aparatură, au găsit că transferul de substanţă la vaporizare este cu circa 35% mai mare decît corespunde analogiei.

Pentru ilustrarea relaţiilor găsite, au fost trecute în figura 10 raporturile dintre coeficienţii nedimensionali de transfer de căldură şi de substanţă. Rezultă că regiunea iniţială, care se termină la $\frac{D}{H} \approx 0{,}05$, influenţează puternic transferul de căldură şi de substanţă.

Rezultatele obţinute pe filme de lichid au fost completate cu măsurătorile efectuate pe un turn de răcire model, avînd în interior diferite construcţii în formă de canale. Reprezentarea se face în acelaşi mod ca la filmul de lichid (fig. 11). Răcirea apei se face în turnul de răcire prin vaporizarea unei părţi mici din apa care curge peste construcţiile interioare. După cum se poate constata, rezultatele concordă bine şi cu cele obţinute pe filmul de lichid la vaporizare.

Rezultatele măsurătorilor de transfer de substanţă la vaporizare pe picături care cad liber indică o

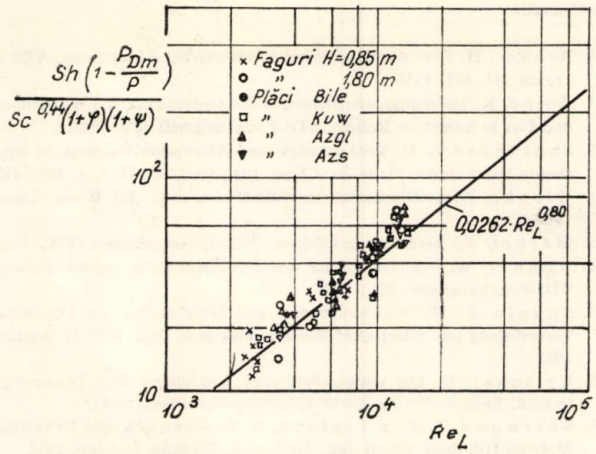


Fig. 11. Reprezentarea rezultatelor experimentale pe turnul de răcire cu diferite construcţii interioare.

dependenţă a coeficientului mediu K_V de înălţimea de cădere, de forma:

$$K_{Vm} = \frac{\beta_{xm} F}{W} = 0{,}065 \quad H^{0{,}8\,./.\,1{,}5} \tag{19}$$

unde H a fost variat de la 0,4 la 1,3 m. Nesiguranţa în valoarea exponentului înălţimii de cădere este determinată de faptul că, la durate mici de rămînere a picăturilor în cilindrul în care are loc schimbul, apar numai foarte mici diferenţe de temperatură, a căror măsurare este destul de anevoioasă din punct de vedere tehnic.

După introducerea valorilor pentru constantele fizice la temperatura medie între picături şi aer şi după transcrierea în formă obişnuită, se găseşte:

$$\mathrm{Sh}\left(1 - \frac{P_{Dm}}{P}\right) = 0{,}0217\ \mathrm{Re}_F \mathrm{Sc}^{2/3} \tag{20}$$

$$\mathrm{Sh} = \frac{\beta_x \frac{\pi}{2} d}{\delta_L}\ ;\ \mathrm{Re}_F = \frac{w_F \frac{\pi}{2} d}{\nu}$$

Comparînd relaţia (20) cu transmiterea de căldură pe corpuri-etalon înconjurate de curent [8], se găseşte (fig. 12) la numere Reynolds mici (înălţimi mici de cădere) o concordanţă destul de bună; creşterea cu numărul Re este, firesc, mai mare decît la corpurile scăldate [14].

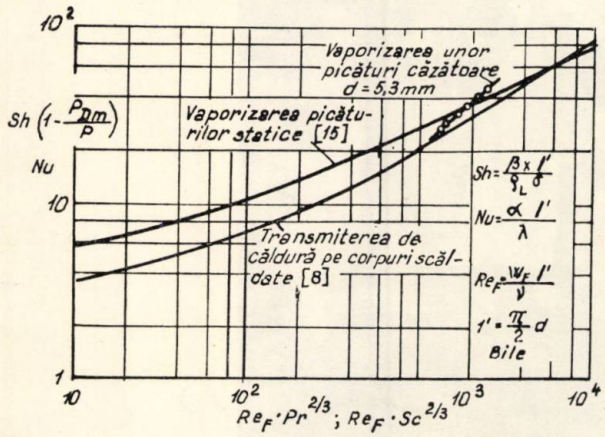


Fig. 12. Reprezentarea rezultatelor experimentale la vaporizarea picăturilor căzătoare:

1 — vaporizarea picăturilor statice [15]; *2* — transferul de căldură pe corpuri scăldate [8]; *3* — vaporizarea unor picături căzătoare, d = 5,3 mm; *4* — bile.

Concluzii

Din variaţiile de temperatură la filme de lichid şi la picături căzătoare în contracurent cu un curent de aer s-a putut determina cifra de transfer la acest schimb cuplat de căldură şi substanţă. Prin introducerea unei funcţii de cantitate de apă — (Re_W) — şi a uneia de parcursul de străbătut — $\left(\frac{D}{H}\right)$ — a fost posibil să se reprezinte toate încercările în modul obişnuit pentru transferul de căldură şi de substanţă:

$$\frac{\mathrm{Sh}\left(1 - \frac{P_{Dm}}{P}\right)}{\mathrm{Sc}^{0{,}44}\ (1+\varphi)\ (1+\psi)} = \mathrm{f}(\mathrm{Re}_L)$$

O premisă pentru această reprezentare este ca rezistenţa la transfer să fie practic numai de partea gazului. Mărimea cantităţii de apă influenţează transferul de substanţă şi de căldură numai prin faptul că, datorită ondulaţiilor filmului pulverizat, apare o amestecare mai intensă şi în stratul-limită din partea gazului. Ondularea măreşte transferul de substanţă, mai ales la parcursuri mici ale filmului. O deosebire caracteristică a fost găsită între transferul de substanţă la vaporizare şi condensare, astfel că, la sfîrşitul proceselor de pornire şi a celui iniţial, vaporizarea dă coeficienţi de transfer de substanţă cu circa 40—50% mai mari decît la condensare şi la transferul de căldură. O lămurire definitivă a acestei situaţii nu a fost încă posibilă. Rezultatele obţinute atît la condensare, cît şi la vaporizare sînt confirmate în mod strălucit de alţi cercetători.

Transferul de substanţă pe picături căzătoare urmează legităţi similare cu cele ale unui film de lichid în mişcare pe perete.

Notaţii

L	— cantitatea de aer, kg/h
W	— cantitatea de apă, kg/h
Q	— cantitatea de căldură, kcal/h
i, i_W	— entalpia aerului, respectiv a apei, kcal/kg
c_{PL}, c_{PD}, c'_p, c_W	— căldura specifică a aerului uscat, a vaporilor de apă, a aerului umed, a apei, kcal/kg.grd
x	— conţinutul de vapori de apă din aer, kg/kg
α	— coeficientul de transfer de căldură, kcal/m².h. grd
β_x	— coeficientul de transfer de substanţă, kg/m².h
r_0	— căldura de vaporizare la 0°C, kcal/kg
F	— suprafaţa, m²
ϑ	— temperatura, °C
P_D	— presiunea de vapori, kg/m²
P	— presiunea totală, kg/m²
B_x	— coeficientul total de transfer de substanţă, kg/m².h
U	— perimetrul udat, m
H	— înălţimea, m
ν	— viscozitatea cinematică, m²/s
g	— acceleraţia gravitaţiei, m²/s

ρ_L, ρ_W — densităţile aerului, ale apei, kg/m³
w — viteza, m/s
a — difuzivitatea termică, m²/s
K_V — cifra de vaporizare
t_H — timpul de cădere, s
d — diametrul picăturii, m
n — numărul de picături pe secundă, 1/s
D — diametrul cilindrului, m
δ — coeficientul de difuziune, m²/h
λ — conductivitatea termică, kcal/m.h.grd.

$$\mathrm{Re} = \frac{wD}{\nu}, \quad \frac{w_F \frac{\pi}{2} d}{\nu}$$

$$\mathrm{Sh} = \frac{\beta_x D}{\delta_L}, \quad \frac{\beta_x \frac{\pi}{2} d}{\delta_L}$$

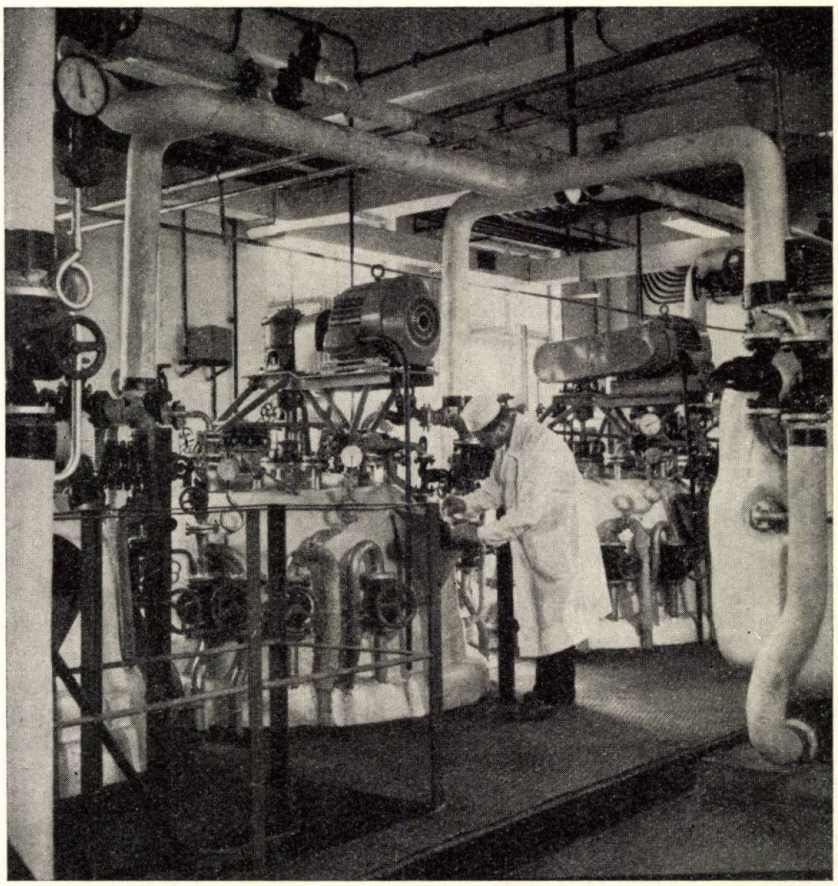
$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha D}{\lambda}, \quad \frac{\alpha \frac{\pi}{2} d}{\lambda}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{a}$$

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu}{\delta}$$

Bibliografie

1. Brauer, H. Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen, VDI — Forsch., H. **457**, 1956.
2. Feind, K. Strömungsuntersuchungen bei Gegenstrom von Rieselfilmen und Gas in lotrechten Rohren, VDI-Forschungsheft **481**, 1960.
3. Schlünder, B. U. Verdunstungs- und Absorptionsvorgänge an einer ebenen überströmten Platte. În: Chem. Ing. Tech. **36**, 1964, p. 484—492.
4. Klenke, W. Stoffaustausch in Kühltürmen, Diss, TH Braunschweig, 1964.
5. Merkel, F. Verdunstungskühlung, VDI-Forschungsheft, **275**, 1925.
6. Nunner, W. Wärmeübergang und Druckverlust in rauhen Rohren, VDI-Forschungsheft, **455**, 1956.
7. Skupinski, E. Wärmeübergang und Druckverlust bei künstlicher Verwirbelung und künstlichen Wandrauhigkeiten, Diss. RWTH, Aachen, 1961.
8. Krischer, O. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963.
9. Sherwood, T. K. şi Pigford, R. L. Absorption and Extraction, McGran Hill Book Comp. Inc., New York, Toronto, London, 1952.
10. Gilliland, E. R. şi Sherwood, T. K. În: Ind. Eng. Chem., **26**, 1934, p. 516.
11. Cairns, R. C. şi Roper, G. H. Heat- and Mass-Transfer. În: Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 97—109.
12. Hausen. H. Neue Gleichungen für die Wärmeübertragung bei freier oder erzwungener Strömung. În: Allgem. Wärmetech., **9**, 1959, p. 75—79.
13. Heyser, A. Wärmeübergang und Stoffübertragung bei Kondensation einer Komponente aus Zweistoffgemischen, Diss., RWTH, Aachen, 1949.
14. Ranz, W. E. şi Marshall, W.R. Evaporation from Drops. În: Chem. Eng. Progr., **48**, 1952, p. 141—146 şi 173 —180.
15. Kopp, J. H. Über den Wärme- und Stoffaustausch bei Mischkondensation, Diss., ETH, Zürich, 1965.



Fabrica de antibiotice — Iaşi. Instalaţia de fermentare secţia I.

T. László

METODĂ TITRIMETRICĂ PENTRU DOZAREA HEXACLORCICLOHEXANULUI

În cercetările referitoare la solubilitatea hexaclorciclohexanului (HCH) de diferite proveniențe în diferite condiții s-a ivit necesitatea unei metode de dozare relativ rapide.

Metodele cunoscute din literatura de specialitate care au părut mai accesibile [1, 2, 7, 8] nu s-au dovedit corespunzătoare, ceea ce i-a determinat pe autori să recurgă la elaborarea unei metode titrimetrice mai simple.

Principiul metodei

HCH se dizolvă în metanol și se supune unei dehidroclorurări în mediu alcalin:

$$C_6H_6Cl_6 + 3\,NaOH = 3\,NaCl + C_6H_3Cl_3 + 3\,H_2O$$

Excesul de NaOH sau de KOH se retitrează cu HCl sau H_2SO_4.

Datorită faptului că titrarea se face în mediu de dizolvant organic, care modifică constanta de disociere a indicatorilor [3, 5, 6, 7], întreaga determinare depinde de alegerea potrivită a indicatorului. Experimentînd cu un număr mai mare de indicatori, a fost ales albastrul de bromfenol, cu care s-au obținut rezultatele cele mai corespunzătoare.

A doua dificultate a prezentat diluarea potrivită cu apă a soluției după dezagregare. Diluarea cu apă este necesară deoarece ea asigură virajul corect al indicatorului; o diluare nepotrivită duce la rezultate eronate. Apa este necesară și pentru evitarea precipitării sărurilor formate în cursul retitrării excesului de hidroxid. O diluare prea mare atrage după sine precipitarea derivaților cloruraţi ai benzenului, care duce la apariția unei opalescențe ce deranjează titrarea.

Un dezavantaj al metodelor care se bazează pe dezagregarea alcalină a HCH este durata prea lungă a dehidroclorurării. În decursul experimentării s-a dovedit că aceasta poate fi sensibil scurtată în condițiile indicate în lucrare.

Partea experimentală

Se cîntăresc într-un balon aproximativ 0,05—0,1 g, HCH, se adaugă 5 ml metanol și 4—6 picături de soluție de albastru de bromfenol ca indicator. După cum soluția este albastră sau galbenă, se adaugă soluției acid (HCl, H_2SO_4) sau bază (NaOH, KOH în metanol), picătură cu picătură, pînă la apariția culorii verzi- culoarea neutră a indicatorului (neutralizare preliminară).

După această operație — dacă cantitatea substanței de analizat este de aproximativ 0,05 g — se adaugă probei 10 ml NaOH (sau KOH) 0,1 *n* în metanol, iar dacă proba cîntărită este în jur de 0,1 g, cantitatea necesară de hidroxid este de 15 sau 20 ml.

Tabela 1

Metoda	Conținutul în HCH, % la											
	produsul tehnic				izomer γ				preparat de prăfuire			
	1	2	3	media	1	2	3	media	1	2	3	media
Dozare cu metoda de control (argentometric)	86,8	87,4	88,6	87,6	99,9	100,7	100,6	100,4	5,9	6,1	6,3	6,1
Dozare cu metoda descrisă	87,0	87,8	89,5	88,1	99,2	99,0	99,4	99,2	6,2	6,3	6,7	6,4

Cantitatea optimă de hidroxid necesară dezagregării este de 1,5—2 ori mai mare decît cea calculată stoichiometric. Se aplică balonului un refrigerent ascendent și se fierbe conținutul timp de 5 min. După fierbere se adaugă soluției 5 ml apă distilată și se titrează cu HCl (sau H_2SO_4) 0,1 *n* pînă la apariția unei culori verzi, respectiv verde-slab albăstrie. Se observă în lumină directă (care trece prin soluție). Titrarea trebuie făcută pe cît posibil la lumina zilei, întrucît lumina electrică deranjează observarea. 1 ml NaOH (sau KOH) 0,1 *n* corespunde la 0,00969 g HCH. În unele cazuri, însă, pentru a se obține rezultate mai exacte se poate lucra cu o probă-martor. În acest caz, calculul este următorul:

$$\text{HCH } \% = \frac{100(A - B).\ F.\ 0{,}00969}{G}$$

unde:

A reprezintă ml acid 0,1 *n* consumați la titrarea probei-martor;
B — ml acid 0,1 *n* consumați la titrarea probei de analizat;
F — factorul soluției de acid 0,1 *n*;
G — greutatea a probei de analizat, g.

Indicatorul se întrebuințează în soluție apoasă de 0,1 %.

Dacă în cursul fierberii culoarea indicatorului pierde mult din intensitate, înainte de titrare se mai adaugă încă 1—2 picături. HCH tehnic imprimă o colorație slab-galbenă soluției, care însă nu deranjează observarea. Soluția alcoolică de hidroxid trebuie să fie incoloră.

Pentru a se obține rezultate exacte la analiza HCH tehnic, cele trei probe paralele trebuie luate din părți diferite ale produsului (din cauza cantității mici de substanță luată în analiză și din cauza neomogenității produsului, care nu poate fi omogenizat prin mojarare în mod satisfăcător).

Substanțele care pun în libertate HCl în timpul dezagregării eronează rezultatele.

După această metodă se poate doza și HCH din preparatele de prăfuire (în general cu un conținut de 5—10% HCH și cu talc, ca diluant). În acest caz se iau în lucru 0,5—1,0 g din preparatul de analizat, care necesită 5 ml metanol și 10, respectiv, 20 ml de soluție de hidroxid 0,1 *n*. După fierbere timp de un minut, se lasă să se sedimenteze conținutul balonului, se decantează pe un filtru creț, se spală cu 5 ml apă distilată fierbinte partea sedimentată în balon și se filtrează la cald. Această operație se repetă cu încă 5 ml apă.

Metoda poate fi aplicată — cu mici modificări — la dozarea HCH și din alți dizolvanți organici (alcool etilic, acetonă, dioxan).

În general, titrarea poate fi executată cu o precizie de ± 0,05—0,1 ml (precizie determinată de virajul indicatorului). Eroarea medie a metodei este de ± 1 %.

Rezultatele obținute

Metoda a fost controlată cu izomer γ pur și comparată cu o metodă de determinare cunoscută, care dozează ionii de clor după metoda Volhard [4]. Diferența dintre rezultatele obținute cu metoda descrisă și cele obținute cu metoda de comparație a fost în jur de ± 0,5%. Rezultatele sînt arătate în tabela 1.

Metoda descrisă are precizia celorlalte metode titrimetrice și în plus mai prezintă următoarele avantaje: necesită reactivi ușor accesibili, cantități mici de substanță și poate fi executată în 15—20 min, pe cînd celelalte au o durată de 2 $^1/_2$—3 ore [4].

Metoda se pretează a fi folosită și în laboratoarele ce dispun de o dotare tehnică mai modestă.

Bibliografie

1. Ermakov, A.I., Arasimovici, V.V., Smirnova-Ikonnikova, M.I. și Murri, I.K. Metodi biohimiceskogvo issledovaniia rastenii, Gosudarstvennoe izdatelstvo selskohoziaistvennoi literaturi, Moskva, 1952, p. 489.
2. Schechter, M. S. și Hornstein, I. În: Anal. Chem. 24, nr. 3, 1952, p. 544.
3. Kolthoff, I. M. Säure-Basen-Indikatoren, 4, J. Springer, Berlin, 1932, p. 201—220.
4. Titovici, I. K. Analiz insektițidov i funghițidov. Goshimizdat, Moskva, 1952, p. 141.
5. Fritz, I. S. În: Anal. Chem. 22, 1952, p. 1 028.
6. Trandafirescu, E. Raport despre sesiunea științifică din 24—25 .III. 1955, Centrul de cercetări științifice, D.D.D., București, 1955, p. 174.
7. Josepovits, Gy. În: Magy. Kém. Folyóirat 57, nr. 12, 1951, p. 353; 58, nr. 9, 1952, p. 273.
8. Roth, H. În: Z. Anal. Chem. 131, 1950, p. 347.

St. Neciu şi M. Aurelian

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A CUPRULUI, PLUMBULUI, CADMIULUI ŞI ZINCULUI DIN INDIU TEHNIC ŞI PUR

În general, Cu, Pb, Cd şi Zn formează impurităţile cele mai frecvente care însoţesc indiul necesar industriei de semiconductoare şi prezenţa lor fie chiar în cantităţi de ordinul 10^{-6} – 10^{-7} % aduc prejudicii serioase calităţii materiei prime din care se fabrică semiconductoare.

Dozarea lor polarografică este incomparabil mai avantajoasă faţă de metodele clasice, care presupun procedee laborioase, precipitări şi separări repetate, folosirea reactivilor toxici (H_2S) şi nenumărate tratări cu amoniac, filtrări, spălări, readuceri în soluţie etc., care duc la pierderi şi denaturări ale rezultatelor şi care cer un timp îndelungat.

Principiul metodei

Într-o soluţie de etilendiamină şi hidroxid de potasiu se manifestă reducerea complecşilor cuprului, plumbului, cadmiului şi zincului, pe un electrod de mercur, formînd trepte polarografice distincte, ale căror înălţimi sînt direct proporţionale cu concentraţiile.

Prin schimbarea concentraţiei şi raportului ambilor componenţi ai electrolitului, s-a găsit că indiul, într-o concentraţie de circa 4.10^{-2} M [1], formează un complex solubil. La o concentraţie mai mare de indiu, se formează un precipitat, imediat după alcalinizarea soluţiei.

Metoda de faţă face posibilă determinarea simultană a elementelor Cu, Pb, Cd şi Zn, fără a fi nevoie de separarea fiecărui component.

Folosirea etilendiaminei în prezenţa hidroxidului de potasiu ca fond polarografic permite determinarea elementelor arătate pe o singură polarogramă. Această posibilitate se datoreşte faptului că, prin complexare, are loc o deplasare a potenţialului de depunere a In^{3+} la E 1/2 = — 1,42 V, prezentînd prin aceasta, pentru elementele pe care le cercetăm, un interval larg al potenţialelor de depunere, pentru a forma trepte bine definite. Înălţimile treptelor sînt proporţionale cu concentraţiile lor.

În figura 1 se poate observa o polarogramă care cuprinde treptele polarografice ale Cu, Pb, Cd şi Zn, după ce In a fost îndepărtat prin extracţie eterică.

Tabela 1 cuprinde potenţialele de depunere E 1/2 ale Cu, Pb, Cd, Zn şi In, în mediu polarografic etilendiamină şi KOH.

Tabela 1

Concentraţia etilendiaminei, mol/l	Concentraţia KOH, mol/l	E 1/2, V				
		In^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
0,5	0,5	—1,35	—0,42	—0,61	—0,95	—1,45

Modificarea concentraţiilor de etilendiamină sau de hidroxid de potasiu atrage după sine schimbarea potenţialelor E 1/2 ale elementelor.

La o concentraţie mai ridicată a indiului decît $4.10^{-2}M$ în electroliţii folosiţi, se formează un precipitat de $In(OH)_3$ în interval de 10 min, care adsoarbe cantităţi importante de impurităţi, împiedicînd determinarea lor. La determinarea cantităţilor mici de impurităţi care se află în prezenţa unor concentraţii de indiu care depăşesc cifra de $4.10^{-2}M$, metoda se aplică după separarea prealabilă a indiului. În cazul separării indiului prin extracţie se poate determina şi zincul, care rămîne alături de celelalte impurităţi în extractul apos.

De cele mai multe ori, alături de cupru, plumb, cadmiu şi zinc, în probele de indiu se semnalează şi prezenţa staniului, stibiului şi a taliului, care se suprapun peste treptele elementelor care ne interesează. Îndepărtarea lor se face prin volatilizarea clorurilor.

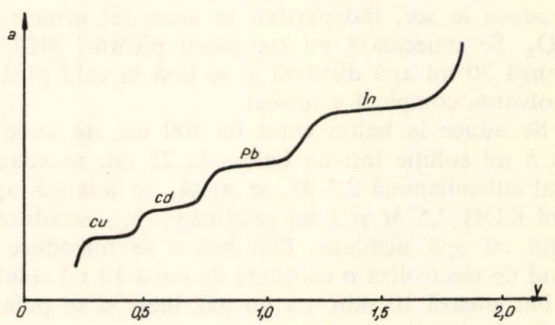


Fig. 1

Prezenţa concentraţiilor mai mari de argint şi cobalt îngreuiază, evident, determinarea cuprului, plumbului şi cadmiului [1, 2, 7, 8, 9].

Cercetările din ultimul timp legate de obținerea indiului au ridicat problema creșterii sensibilității de determinare a impurităților din el.

O metodă de concentrare a impurităților se bazează pe proprietatea indiului de a da un complex cu HBr în eter etilic. Această proprietate a fost studiată de Irving și Rosotti [3, 4, 5].

Pornind de la aceste lucrări, precum și de la lucrarea lui Bock [6], care studiază cantitativ comportarea unui mare număr de bromuri metalice (inclusiv a bromurii de indiu) în mediu de HBr la extracția cu eter etilic, s-a pus la punct o metodă de îmbogățire pentru mai multe elemente prezente în indiu metalic, printre care și elementele care fac obiectul metodei noastre, respectiv Cu, Pb, Cd și Zn.

Din tabela 2 reiese că există o concentrație optimă a HBr (4—5 *M*), pentru care extracția eterică a indiului se face cantitativ, concentrație la care elementele Cu, Pb, Cd și Zn rămîn practic neextrase în soluție apoasă.

Tabela 2

EXTRACȚIA PENTRU IN ȘI IMPURITĂȚI, %

Molaritate, HBr	In	Cu	Pb	Cd	Zn
1,0	15,0	0,5	<0,05	0,4	1,3
2,0	85,0	—	—	—	5
3,0	98,6	1,5	—	—	—
4,0	99,9	—	—	—	4,9
5,0	99,4	4,2	—	—	—
6,0	93,5	6,2	<0,05	0,9	91,6

S-a stabilit că în condițiile unei molarități corespunzătoare a HBr (4,5 *M*) la extracția în eter etilic, se poate face o separare practic cantitativă, deci o concentrare a impurităților din indiu metalic a Cu, Pb, Cd și Zn.

Modul de lucru

Metoda de determinare directă a cuprului, plumbului și cadmiului

Se cîntăresc 0,1—0,2 g probă într-un pahar de 100 ml. Se adaugă 10 ml HCl ($d = 1,19$) și cîteva picături de H_2O_2 și se aduce la sec pe baia de nisip. Operația se repetă de două-trei ori, pentru îndepărtarea Sn și Sb. Adăugăm apoi 5 ml HCl concentrat, se aduce la sec, îndepărtînd în acest fel urmele de H_2O_2. Se umectează cu trei-patru picături HCl, se adaugă 30 ml apă distilată și se lasă la cald pînă la dizolvarea completă a probei.

Se aduce la balon cotat de 100 ml, de unde se iau 5 ml soluție într-un balon de 25 ml, se adaugă 5 ml etilendiamină 2,5 *M*, se agită, se adaugă apoi 5 ml KOH 2,5 *M* și 1 ml gelatină 0,5% și se aduce la semn cu apă distilată. Din balon se introduce în vasul de electroliză o cantitate de circa 10 ml soluție, se barbotează 10 min cu un gaz inert și se polarografiază.

Prin această metodă se pot doza cantități de impurități de ordinul a 10^{-1}% și este indicată pentru analiza probelor de indiu tehnic.

Calculul se face referindu-se la un etalon care se pregătește în mod asemănător.

Metoda de determinare a cuprului, plumbului, cadmiului și zincului după extracție

Se cîntărește 0,5—1 g probă, se dizolvă într-un pahar de 100 ml cu 10 ml HBr concentrat, adăugînd cîteva picături de apă de brom. Se aduce la sec pe baia de nisip. Operația se repetă de două-trei ori pentru îndepărtarea Sn și Sb; se adaugă 10 ml HBr 4,5 *M* la rece, pentru dizolvarea probei.

Paharul în care a fost proba se agită cu 30 ml eter etilic și se aduce în pîlnia de separare peste soluție.

Soluția se agită 5 min, după care se lasă să se separe cele două straturi. Stratul eteric care conține indiul se îndepărtează, pentru determinarea impurităților, prelucrîndu-se stratul apos. Pentru îndepărtarea completă a indiului se mai poate face o extracție, procedîndu-se ca mai înainte.

Stratul apos este pus apoi în pahar care se aduce la sec pe baia de apă.

Se adaugă apoi 2 ml HCl concentrat și cîteva picături de H_2O_2, pentru a distruge substanțele organice.

Se evaporă pînă aproape de sec, se reia cu 5 ml HCl concentrat și se aduce din nou la sec. Se umectează cu cîteva picături de HCl și se aduce la balon cotat de 25 ml cu apă distilată.

Polarografierea se face așa cum a fost descris la metoda directă.

Prin această metodă se pot determina cantități de ordinul a 10^{-3} pentru Cu, Cd și Zn și 5.10^{-3} Pb în procente, de aceea se pot analiza probe de indiu tehnic, pur și electroliți din diferitele faze de la prelucrarea indiului.

Concluzii

Metoda de dozare a elementelor Cu, Pb, Cd și Zn din indiu tehnic și pur este rapidă, și rezultatele sînt reproductibile. Durata analizei necesită un timp relativ scurt în comparație cu celelalte metode, iar erorile oglindite în tabela 3 o indică drept o metodă de utilitate imediată în procesul de obținere a indiului pentru semiconductoare.

Tabela 3

Nr. crt.	In în probă, mg	Luat în lucru, mg			Găsit, mg			Eroare relativă		
		Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
1	20	0,5	1,5	0,5	0,507	1,45	0,496	+1,5	—3,3	—0,08
2	20	0,5	2,0	1,0	0,491	2,0	0,992	—2,0	0	—0,08
3	20	1,5	0,5	1,5	1,510	0,5	1,488	+0,5	0	—0,08
4	20	2,0	1,0	2,5	1,985	1,03	2,55	—1,0	+3,3	+2,0
5	20	2,5	2,5	2,0	2,515	2,5	2,012	+0,5	0	+0,6

Bibliografie

1. Dolezal, J. În: Coll. Czech. Chem. Commun. **2**, nr. 2, febr. 1958, p. 253.
2. Dolezal, J. În: Chem. Listy **50**, 1956, p. 54.
3. * * * În: Chem. Soc. 1955, p. 1 927.
4. * * * În: Chem. Soc. 1955, p. 1 938.
5. * * * În: Chem. Soc. 1955, p. 1 946.
6. * * * În: Z. Anal. Chem. **138**, 1953, p. 168.
7. Krinkova, T. A., Siniakova, S. I. și Arifieva, T. U. Analiza polarografică, Goshimizdat, Moscova, 1959, p. 259—268.
8. Pohl, F. A. și Bonsels, P. În: An. Abs. **6**, nr. 1, ian. 1959, p. 83.
9. Spalenka, M. Metode polarografice în metalurgie. București, Ed. tehnică, 1956.

N. Z. Bruja

Noi posibilități de aplicare a protonometriei în mediu de dizolvanți anhidri la controlul substanțelor de uz farmaceutic

I. Utilizarea acetatului mercuric la determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu prin titrare în dizolvanți anhidri

Metilarsinatul de sodiu, cunoscut în terapeutică sub denumirea de arrhenal, este o substanță medicamentoasă frecvent folosită ca inibitor al leucopoiezei în leucemia mielocitară cronică.

Pentru determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu au fost folosite pînă acum diverse tehnici de lucru, multe dintre ele fiind recomandate de către unii autori [4] (Necobery, Berat, Leulier) pentru dozarea arsenului în alți compuși organo-arsenicali.

Deși, în general, corespund scopului și pot fi aplicate în bune condiții, metodele chimice elaborate pînă în prezent pentru determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu sînt totuși laborioase și de lungă durată, rezultatele fiind afectate uneori de erori destul de mari, datorită multiplelor operații tehnice ce trebuie efectuate.

Cele mai vechi procedee care au fost folosite pentru determinarea cantitativă a acestui compus și care, de altfel, au fost adoptate de către majoritatea principalelor farmacopei din lume se bazează pe distrugerea complexului organo-metalic prin oxidare cu persulfat de sodiu, în mediu puternic alcalin, sau cu permanganat de potasiu, în mediu acid și determinarea arsenului pe cale iodometrică.

Arsenul mai poate fi eliberat din molecula organometalică prin distrugerea materiei organice prin calcinare cu un amestec de oxid de magneziu și azotat de magneziu. În timpul calcinării arsenul este oxidat și trecut în piroarseniat de magneziu, care apoi este adus sub formă de acid arsenios și titrat cu iod, în mediu tamponat cu bicarbonat de sodiu.

F. Monforte [1] recomandă distrugerea substanței organice prin topire cu NaOH, cînd se formează un arseniat alcalin, care, reluat cu apă, este tratat cu reactiv hipofosforos, în mediu puternic acid. Precipitatul format, după separarea cantitativă, este spălat și dizolvat într-un exces cunoscut de soluție titrată de iod.

Alți autori [4] recomandă pentru dozare procedeul argentimetric. Cu ajutorul unui exces cunoscut de azotat de argint, metilarsinatul de sodiu este trecut în metilarsinat de argint, excesul de azotat de argint fiind apoi determinat cu tiocianat de sodiu, în prezența alaunului feric, ca indicator.

Datorită solubilității ridicate a metilarsinatului de argint în mediul de reacție, metoda dă rezultate eronate (prin lipsă). De aceea, se recomandă corijarea rezultatelor obținute, scăzînd 0,25 ml din numărul total de militri de tiocianat utilizați la titrare.

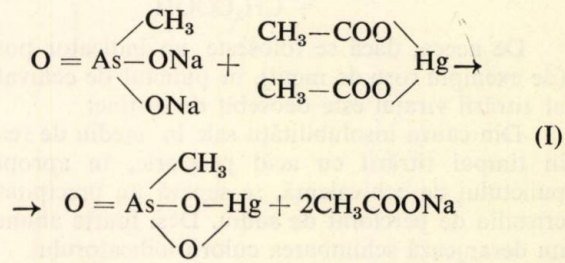
Principiul metodei

Cercetările întreprinse de autor au rezultat din necesitatea găsirii unei metode cantitative pentru determinarea metilarsinatului de sodiu, mai simplă și mai rapidă decît cele clasice, care să poată fi ușor aplicată în laboratoarele pentru controlul medicamentelor. Cunoscînd avantajele pe care le oferă metodele de dozare în dizolvanți anhidri, cercetările au avut drept scop găsirea unui mediu de titrare potrivit scopului propus și stabilirea condițiilor optime pentru determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu.

Deși metilarsinatul de sodiu prezintă în apă un oarecare caracter bazic, în dizolvanți anhidri substanța nu manifestă proprietăți adecvate titrării, deoarece nici dizolvanții protofilici, nici cei protogenici nu conferă caractere acido-bazice complexului organometalic.

Folosind proprietatea pe care o are metilarsinatul de sodiu de a forma cu unele săruri de mercur un complex insolubil în apă, dar solubil în acid acetic, metilarsinatul de mercur, au fost cercetate mecanismul acestei reacții, precum și caracterele acido-bazice ale substanțelor rezultate.

Dacă se folosește ca reactiv acetatul mercuric, din reacție rezultă, pe lîngă metilarsinatul de mercur, o cantitate de ioni CH_3COO^- echivalentă metilarsinatului de sodiu intrat în reacție:



(I)

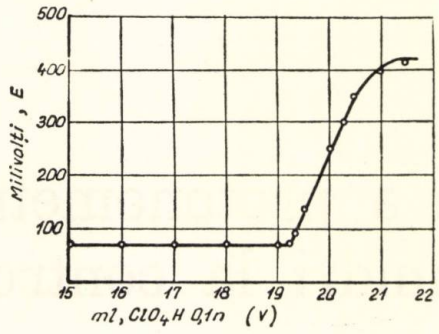


Fig. 1

Reacția, fiind rapidă și totală, poate constitui o bază pentru fundamentarea unei metode de determinare cantitativă a produsului. Determinînd cantitativ ionii CH_3COO^- rezultați din reacție, se poate deduce cu ușurință cantitatea de metilarsinat de sodiu care a intrat în reacție.

Așa cum decurge din teoria protolitică a lui Brönsted-Lowry, o bază apare mai puternică atunci cînd ea este adusă într-un dizolvant protogenic. Aceasta reiese și din studiile efectuate în mediu de acid acetic glacial, în care s-a titrat un număr mare de baze slabe.

Titrarea acetaților a fost apoi extinsă la acetații tuturor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și chiar la cei ai unor metale grele.

În ceea ce privește însă comportarea acido-bazică a acetatului mercuric, acesta prezintă particularități deosebite față de ceilalți acetați. Fiind un compus foarte slab disociat în anumiți dizolvanți organici, *p*H-ul soluției rezultate prin dizolvarea lui este foarte diferit de cel al acetaților metalelor alcaline, în același mediu. Albastrul de bromfenol, de exemplu, nu are culoarea albastră (mediu alcalin) în soluția acetică de acetat mercuric, în timp ce o urmă de oricare alt acetat provoacă apariția unei culori albastre distincte. Ca urmare, s-a cercetat posibilitatea utilizării proprietății acetaților alcalini de a prezenta în anumiți dizolvanți anhidri (dioxan, cloroform etc.) o alcalinitate incomparabil mai pronunțată decît acetatul mercuric (practic neionizat în acest mediu) la elaborarea unei metode de titrare selectivă a acetaților alcalini, în prezența acetatului mercuric.

Ca mediu de reacție, s-a folosit un amestec de acid acetic glacial cu dioxan, în proporție de 1 : 2. În acest amestec de dizolvanți anhidri, chiar în prezența unui mare exces de acetat mercuric, acetații metalelor alcaline se comportă ca baze de o tărie apreciabilă, care dau inflexiuni bune pe curbele de titrare la titrare cu acid percloric:

$$(CH_3COO^- + Na^+) + (ClO_4^- + H^+) \rightarrow NaClO_4 + CH_3COOH$$

De aceea, dacă se folosește un indicator potrivit (de exemplu roșu de metil), în punctul de echivalență al titrării virajul este deosebit de distinct.

Din cauza insolubilității sale în mediu de reacție, în timpul titrării cu acid percloric, în apropierea punctului de echivalență, se separă un precipitat alb cristalin de perclorat de sodiu. Deși foarte abundent, nu deranjează schimbarea culorii indicatorului.

Reactivii necesari

a) Soluție 0,1 *n* de acid percloric în dioxan (titrul soluției se stabilește cel mai bine cu biftalat de potasiu).

b) *p*-Dioxan p.a.

c) Soluție acetică de acetat mercuric 6%. Se dizolvă 6 g acetat mercuric în 100 ml acid acetic glacial, la cald.

d) Soluție cloroformică de roșu de metil 0,1%.

Notă: toți dizolvanții folosiți trebuie să fie perfect neutri. Cînd sînt prezente mici cantități de baze, acestea trebuie neutralizate cu acid percloric 0,01 *n*, față de indicatorul folosit la titrare.

Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmayer, uscat, de 50 ml, se introduc 5 ml soluție acetică de acetat mercuric și 10 ml *p*-dioxan. Se adaugă o picătură de soluție cloroformică de roșu de metil și se neutralizează amestecul de dizolvanți cu una-două picături de acid percloric 0,1 *n*, pînă cînd culoarea portocalie virează în roșu.

În dizolvantul astfel neutralizat se introduce o cantitate (0,15—0,20 g) exact cîntărită de metilarsinat de sodiu, se agită ușor pînă la dizolvarea completă și se titrează cu acid percloric 0,1 *n* pînă la virarea culorii soluției de la galben la roșu.

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,014601 g $CH_3O_3AsNa_2 . 6H_2O$.

Rezultatele obținute în determinările efectuate de noi sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Metilarsinat de sodiu luat în lucru, g	$HClO_4$ n/10 folosit la titrare, ml	Metilarsinat de sodiu găsit la titrare			Abatere față de:	
			g	%	valoarea medie, %	valoarea medie, %	valoarea teoretică, %
1	0,2019	13,76	0,2009	99,50	99,82	−0,32	−0,50
2	0,1330	9,10	0,1329	99,90	99,82	−0,08	−0,10
3	0,1353	9,25	0,1351	99,81	99,82	−0,01	−0,19
4	0,1453	9,95	0,1453	100,0	99,82	+0,18	+0
5	0,1546	10,57	0,1544	99,87	99,82	+0,05	−0,13
6	0,1432	9,80	0,1431	99,93	99,82	+0,11	−0,07
7	0,1367	9,34	0,1364	99,79	99,82	−0,03	−0,21
8	0,1493	10,20	0,1489	99,75	99,82	−0,07	−0,25
9	0,2209	15,09	0,2203	99,72	99,82	−0,10	−0,28
10	0,1601	10,50	0,1598	99,82	99,82	+0	−0,18
11	0,1515	10,36	0,1514	99,97	99,82	+0,17	−0,03
12	0,1421	9,72	0,1419	99,85	99,82	+0,03	−0,15

Pentru a verifica comportarea indicatorului în punctul de echivalență (viraj) s-au efectuat titrări potențiometrice folosind electrodul de calomel saturat ca electrod de referință și electrodul de sticlă, ca electrod indicator.

Construind graficul variației potențialului în cursul titrării, se obține curba caracteristică de titrare potențiometrică în sistemul de coordonate $E - V$ (fig. 1) sau în sistemul $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ (fig. 2).

Se constată că în punctul de echivalență se produce un salt brusc al potențialului.

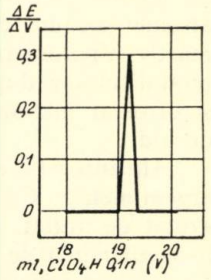


Fig. 2.

Așa cum rezultă din datele obținute la titrările potențiometrice efectuate în paralel, cel mai adecvat indicator s-a dovedit roșul de metil, deoarece virajul de la galben la roșu este deosebit de net și apare exact în punctul de inflexiune al curbei de titrare.

Interpretarea rezultatelor

Din datele prezentate în tabela 1 rezultă că mediul de reacție ales permite stabilirea cu ușurință și exactitate a punctului de echivalență a titrării, folosindu-se ca indicator roșu de metil.

Metoda elaborată apare mult mai potrivită pentru determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu, pe de o parte, pentru că este simplă și rapidă, iar pe de altă parte pentru că duce la obținerea unor rezultate foarte reproductibile; abaterea față de valoarea medie a rezultatelor obținute în 92% din cazuri se găsește sub ± 0,18% (restul de 8% din cazuri putînd ajunge pînă la maximum 0,32%), iar valoarea medie a lor diferă de valoarea teoretică numai cu — 0,18%.

Metoda a fost verificată comparativ cu metodele analitice recomandate de farmacopee și normele interne de calitate pentru arrhenal și găsită superioară față de ele, fiind mai reproductibilă, mai exactă și deosebit de rapidă (o determinare durează 5 min, față de aproximativ 5 ore cît necesită metodele clasice).

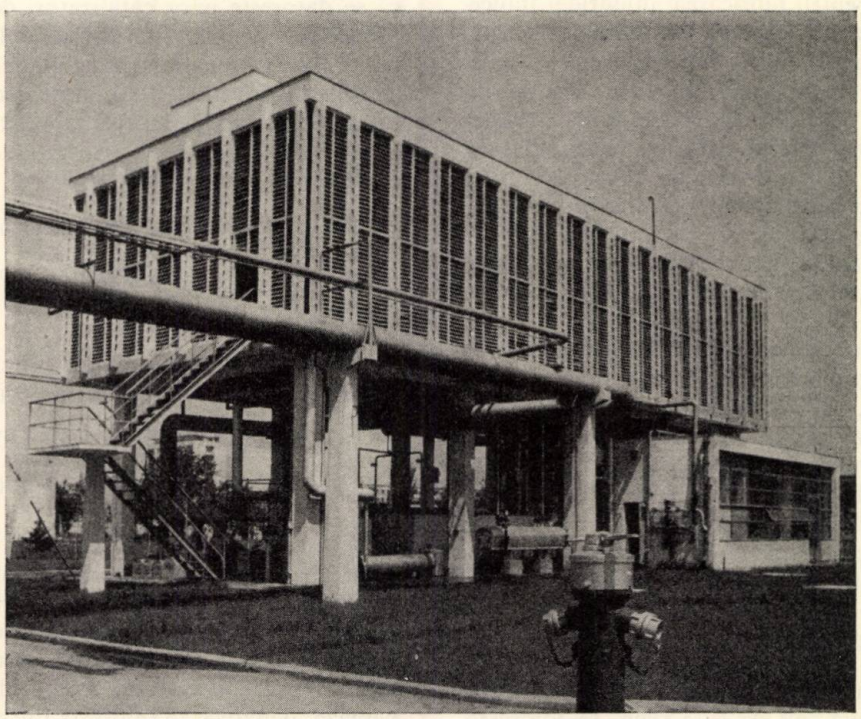
Excesul de acetat mercuric, care se găsește în soluție, nu deranjează titrarea. De asemenea, precipitatul care se separă din soluție în timpul titrării nu prejudiciază cu nimic exactitatea metodei.

Concluzii

A fost elaborată o metodă pentru determinarea cantitativă a metilarsinatului de sodiu. Ea se bazează pe reacția dintre metilarsinatul de sodiu și acetatul mercuric, cu formarea metilarsinatului de mercur. Cantitatea echivalentă de ioni acetat rezultați din reacție este determinată cantitativ într-un amestec de acid acetic și dioxan (1 : 2), prin titrare cu acid percloric 0,1 *n* în prezență de roșu de metil. În condițiile stabilite, metoda elaborată este cu totul satisfăcătoare, ca reproductibilitate, exactitate și rapiditate, putînd substitui în foarte bune condiții laborioasele procedee de dozare utilizate pînă în prezent.

Bibliografie

1. Monforte, F. În: Ind. Chim., 33, 1953, p. 410.
2. Nenițescu, C. Chimie generală, Ed. II, 1963, p. 276.
3. * * * Farmacopeea română, Ed. VII, 1956, p. 423.
4. Lebeau, P. și Janot, M. M. Traité de Pharmacie Chimique, Ed. IV, 1956, p. 2217.



Un aspect de la Uzina de detergenți «DERO» — Ploiești.

A. S. Banciu

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN FABRICAREA ANHIDRIDEI FTALICE

Anhidrida ftalică, fabricată pe scară industrială abia în anul 1935, are utilizări tot mai importante. Din acest motiv, producţia sa este în continuă creştere în toate ţările industriale, iar ţările care nu au uzine pentru fabricarea anhidridei ftalice caută să-şi construiască. Anhidrida ftalică este utilizată, în special, la fabricarea plastifianţilor, a unor lacuri speciale şi ca intermediar la fabricarea unor coloranţi (sinteza eozinei), a unor parfumuri şi a unor produse farmaceutice. De asemenea, se întrebuinţează ca dizolvant în industria textilă şi de coloranţi, la fabricarea unor anumite materiale plastice şi a răşinilor poliesterice. Astfel, anhidrida ftalică a devenit unul dintre produsele importante ale industriei chimice organice.

Producţia mondială de anhidridă ftalică depăşeşte 1/2 mil. t/an, locul întîi fiind deţinut de S.U.A., cu aproape jumătate din total. Alte ţări cu producţie importantă sînt: U.R.S.S., R. F. Germană, Anglia, Italia, Japonia şi Franţa.

Materia primă pentru fabricarea anhidridei ftalice a fost pînă de curînd exclusiv naftalina. Aceasta rezultă din gudroanele de cărbune provenite de la fabricarea cocsului metalurgic, unde se găseşte în proporţie de 5—7%. La o tonă de huilă rezultă 1,5—2,5 kg naftalină. Preţul naftalinei era astfel în strînsă dependenţă de producţia de cocs.

În ultimul timp naftalina se obţine şi pe cale petrochimică, procedeu care este în continuă dezvoltare. În prezent, aproximativ 80% din producţia mondială de naftalină se întrebuinţează la fabricarea anhidridei ftalice.

Datorită lipsei naftalinei, a apărut un nou procedeu pentru fabricarea anhidridei ftalice, care nu mai foloseşte naftalina, ci *o*-xilenul, care rezultă din fracţiunile aromatice de la reformarea catalitică a petrolului. Economicitatea recuperării *o*-xilenului sporeşte şi mai mult interesul pentru celelalte hidrocarburi aromatice cu opt atomi de carbon: *p*-xilenul pentru fabricarea acidului tereftalic, *m*-xilenul pentru acidul izoftalic şi etilbenzenul pentru stiren.

I. Procedee de fabricaţie

La fabricarea anhidridei ftalice, indiferent dacă se pleacă de la naftalină sau de la *o*-xilen, se foloseşte procedeul de oxidare a acestora.

Oxidarea se poate face fie cu oxigen, fie cu aer îmbogăţit cu oxigen. De asemenea, catalizatorii care se utilizează pot fi aceiaşi (pentaoxid de vanadiu), indiferent dacă se foloseşte ca materie primă naftalina sau *o*-xilenul.

Pe lîngă metoda catalitică în strat fix, cataliza în strat fluidizat este în extindere, datorită numeroaselor avantaje pe care le oferă, şi anume:

— o producţie mai mare de anhidridă ftalică pe unitatea de investiţie;

— produsul final este de puritate mai mare;

— la anhidrida ftalică rezultată conţinutul de anhidridă maleică este mai mic;

— necesită mînă de lucru mai puţină;

— se elimină întreruperile din producţie.

Cu toate avantajele procedeului în strat fluidizat menţionate, procedeul în strat fix utilizat de societatea Scientific Design se menţine şi chiar se extinde, deoarece dă un randament bun, despre care se afirmă că se datoreşte unor catalizatori deosebiţi. Prin acest procedeu, pentru fabricarea anhidridei ftalice se poate folosi fie naftalina, fie *o*-xilenul, fie un amestec al acestora. Această flexibilitate deosebită a procedeului îi conferă, evident, avantaje deosebite.

1. Procedeul prin oxidarea naftalinei

La acest procedeu reacţia de bază este:

$$\underset{\text{naftalină}}{C_{10}H_8} + 4\ 1/2\,O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{anhidridă}\\\text{ftalică}}}{C_8H_4O_3} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O \quad (a)$$

Alături de această reacţie principală apar şi altele secundare, dintre care mai importante sînt:

$$C_{10}H_8 + 12\ O_2 \rightarrow 10\ CO_2 + 4\ H_2O \quad (b)$$

$$C_{10}H_8 + 9\ O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{anhidridă}\\\text{maleică}}}{C_4H_2O_3} + 6\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (c)$$

Prima reacţie secundară *(b)* duce la degradarea totală a naftalinei la bioxid de carbon şi apă, ceea ce înseamnă pierderea naftalinei, iar cea de-a doua *(c)*, la apariţia anhidridei maleice, care, în cantităţi mici, nici nu poate fi evitată. Anhidrida maleică se recuperează, deoarece se foloseşte într-o serie de domenii, dintre care cele mai multe sînt analoge cu cele ale

anhidridei ftalice; operația de recuperare este însă destul de costisitoare.

Este de remarcat că reacțiile secundare menționate sînt mai puternic exoterme decît cea principală. Din această constatare rezultă două consecințe: *a)* se poate folosi economic — în procesul de oxidare — oxigenul din aer, care este mai ieftin (5,1 kg aer la 1 kg naftalină, în loc de 0,8 Nm^3 oxigen la 1 kg naftalină); *b)* catalizatorul are și rolul de a contribui la reglarea temperaturii și la obținerea de randamente mai bune prin frînarea reacțiilor secundare, evitîndu-se astfel și supraîncălzirea catalizatorului.

Folosirea în procesul de oxidare a aerului îmbogățit cu oxigen (la 24—27% oxigen), pe baza procedeului în strat fluidizat, mărește capacitatea de producție cu aproape 50%.

Prețul de cost al reactorului reprezintă elementul important în eficiența economică a procedeului în strat fiuidizat, și anume 25% din cheltuiala totală a instalației.

Consumurile specifice pentru o tonă de anhidridă ftalică (purificată) sînt următoarele:

Materii prime	
naftalină, kg	1 150—1 248
acid sulfuric (66°Bé), kg	20
sodă caustică, kg	20
energie electrică, kWh	980
apă (20°C), m^3	50
gaze (4 500 kcal), m^3	340
manoperă, h	20

Așadar, față de un necesar teoretic de 865 kg naftalină pentru o tonă anhidridă ftalică este necesară o cantitate de 1 150—1 248 kg naftalină, adică un randament de numai 69—75%.

Un procedeu mai nou care folosește stratul fluidizat în oxidarea naftalinei este cel cunoscut sub numele Foster Wheeler Corp. (S.U.A.).

În figurile 1 și 2 se dau schemele procedeelor de fabricare a anhidridei ftalice din naftalină, în prima prin metoda stratului fix, iar în cea de-a doua prin metoda stratului fluidizat.

În U.R.S.S., la Institutul de cercetări științifice petrochimice din Ufa, s-a pus la punct un procedeu nou, pentru care s-a și construit o instalație-pilot, în care se folosesc ca materie primă produsele de piroliză a unor fracțiuni de țiței. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin oxidarea produselor de hidrodezalchilare, iar în masa de reacție se găsește naftalină, metilnaftalină, hidrocarburi ușoare, tetralină etc.

Naftalina, fie că se separă prin rectificare, fie prin cristalizare, este costisitoare, și de aceea s-a considerat mai simplu să se separe din masa de reacție o fracțiune care cuprinde 65—95% naftalină și care este apoi folosită la fabricarea anhidridei ftalice. Este curios că cu cît fracțiunea are o concentrație mai mare de naftalină, cu atît este mai complicată tehnologia de separare și, evident, prețul de cost al fracțiunii obținute este mai ridicat.

Calculele economice făcute pentru fracțiunile cu 65, 80, 90 și 95% naftalină (în greutate) au avut în vedere o instalație cu o capacitate de 12 000 t/an

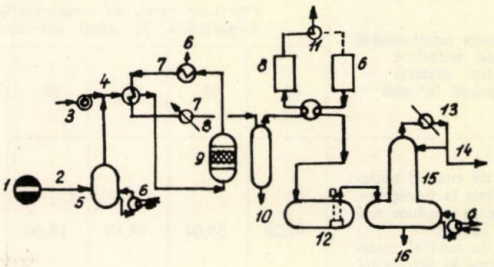


Fig. 1. Fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei cu catalizator în strat fix:
1 — pornire; *2* — naftalină; *3* — compresor pneumatic; *4* — schimbător de căldură; *5* — vaporizator; *6* — abur; *7* — răcitor; *8* — apă de răcire; *9* — reactor catalitic tubular; *10* — șicană de separare; *11* — condensator de distribuție; *12* — rezervor de expansiune pentru anhidrida ftalică nepurificată; *13* — condensator; *14* — anhidridă ftalică; *15* — coloană de purificare; *16* — reziduuri.

materie primă utilizată, rezultatele fiind prezentate în tabelele 1 și 2.

Din compararea datelor rezultă că cel mai mic preț de cost al anhidridei ftalice se realizează atunci cînd se folosește drept materie primă fracțiunea de 95%.

În cazul reducerii conținutului de naftalină în materia primă sub 95%, cu toate că costul de fabricație scade, prețul de cost al produsului final se dovedește a fi mai ridicat.

Astfel, prețul de cost al anhidridei ftalice obținute din naftalină petrochimică este determinat, în primul rînd, de consumul specific al materiei prime inițiale, a cărei valoare, la rîndul său, depinde numai de calitatea ei. Trebuie să se menționeze că prețul de cost al anhidridei ftalice obținute din naftalina petrochimică, în oricare din variantele analizate, este cu 5—15% mai redus decît în cazul obținerii ei prin oxidarea naftalinei cocsochimice.

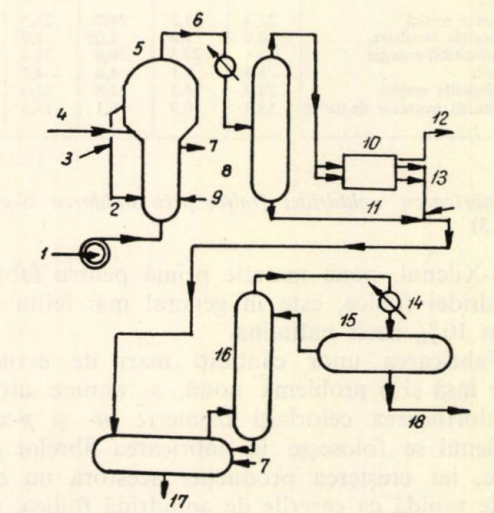


Fig. 2. Fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei cu catalizator în strat fluidizat:
1 — aer; *2* — schimbător de căldură; *3* — circulația catalizatorului; *4* — naftalină topită; *5* — secția de reactare cu strat fluidizat; *6* — răcitor de gaze; *7* — abur; *8* — tambur de separare; *9* — apă de răcire; *10* — vas de condensare și topire a anhidridei ftalice; *11* — condensat; *12* — gaz rezidual către filtre și scrubere; *13* — anhidridă ftalică lichidă nepurificată; *14* — vas de condensare a anhidridei ftalice; *15* — rezervor de acumulare; *16* — coloană de purificare; *17* — gudron; *18* — anhidridă ftalică.

Tabela 1

Influenţa conţinutului de naftalină din materia primă folosită	Fracţiune mare cu concentraţie de naftalină, % părţi greutate				
	65	80	90	95	naftalină petrochimică
Preţul de cost al materiei prime la întreprinderea care produce naftalină, ruble/t	47,20	56,60	64,10	68,06	89,13
Preţul de cost al materiei prime la întreprinderea consumatoare, ruble/t	53,41	62,99	70,98	75,20	97,66
Consumul specific de materie primă la o tonă anhidridă ftalică, t	1,486	1,922	1,202	1,132	1,08
Capacitatea de anhidridă ftalică-marfă, t/an	8 725	9 833	10 820	11 450	12 000

Indicii tehnico-economici ai producţiei de anhidridă ftalică

Investiţii capitale totale*, mii ruble	5 356,3	5 289,9	5 009,0	4 821,7	4 681,3
Investiţia specifică, ruble/t	446,37	440,82	417,42	401,80	390,10
Preţul de cost:					
în secţie, ruble/t	306–63	297–50	290–07	286–30	303–33
uzinal, ruble/t	375–08	358–36	345–41	336–41	354–68
Numărul de oameni	218	218	218	218	218
Productivitatea muncii la un muncitor, t/an	40,0	45,0	49,6	52,5	55,0

* Investiţiile capitale sînt date pentru o capacitate identică de anhidridă ftalică, pornind de la costul secţiei, cu o capacitate de 12 000 t/an.

Tabela 2

STRUCTURA PREŢULUI DE COST AL UNEI TONE DE ANHIDRIDĂ FTALICĂ, %

Cheltuieli	Concentraţia de naftalină în greutate în fracţiunile				
	65%	80%	90%	95%	naftalină petrochimică
Preţul de cost uzinal, din care:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
– materie primă	21,3	23,2	24,7	25,3	30,4
– materiale auxiliare	0,9	1,0	1,05	1,07	1,02
– combustibil-energie	28,1	29,5	30,6	31,4	29,7
– salarii	5,5	5,1	4,8	4,7	4,4
– cheltuielile secţiei	25,9	24,3	22,8	22,0	20,6
– cheltuieli generale de uzină	18,3	16,9	16,1	15,5	14,5

2. Fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea o-*xilenului* (fig. 3)

o-Xilenul, noua materie primă pentru fabricarea anhidridei ftalice, este în general mai ieftin cu cel puţin 10% decît naftalina.

Fabricarea unor cantităţi mari de *o*-xilen va pune însă şi o problemă nouă, şi anume utilizarea şi valorificarea celorlalţi izomeri: *m*- şi *p*-xilenul. *p*-Xilenul se foloseşte la fabricarea fibrelor poliesterice, iar creşterea producţiei acestora nu este la fel de rapidă ca cererile de anhidridă ftalică, pentru ca producţia de *p*-xilen să poată ţine pasul cu producţia crescîndă de *o*-xilen. În ceea ce priveşte utilizarea *m*-xilenului, cererea este mult mai redusă, şi perspectivele acestuia mai puţin sigure. Din această cauză este foarte probabil ca xilenii (meta şi para) neseparaţi să fie utilizaţi în amestec la fabricarea unui amestec de acizi ftalici, care se speră că va găsi debuşeuri la fabricarea răşinilor alchidice, utilizate la rîndul lor în compoziţia vopselelor şi a plastifianţilor folosiţi la fabricarea policlorurii de vinil.

Reacţiile chimice de bază la fabricarea anhidridei ftalice din *o*-xilen sînt:

a) reacţia principală:

$$\underset{o\text{-xilen}}{C_8H_{10}} + 3O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{anhidridă}\\ \text{ftalică}}}{C_8H_4O_3} + 3H_2O$$

b) reacţiile secundare:

$$C_8H_{10} + 10\ 1/2\ O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$$

$$C_8H_{10} + 7\ 1/2\ O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{anhidridă}\\ \text{maleică}}}{C_4H_2O_3} + 4CO_2 + 4H_2O$$

Reacţiile menţionate, atît cea principală, cît şi cele două secundare mai importante, sînt foarte asemănătoare cu cele de la oxidarea naftalinei. Şi aici, din reacţia principală rezultă anhidridă ftalică, iar la cele secundare au loc atît degradarea *o*-xilenului pînă la bioxid de carbon şi apă, cît şi obţinerea anhidridei maleice.

Un procedeu cunoscut care foloseşte *o*-xilenul ca materie primă este California Research Corp.

Consumul specific de *o*-xilen pentru tona de anhidridă ftalică a fost mult îmbunătăţit. El a scăzut de la 1 330–1 540 kg/t anhidridă ftalică la 1 050, iar unele surse indică chiar cifra de 974. Randamentul final trebuie socotit, însă, la numai 60–68% din cel teoretic, care este de 720 kg/t anhidridă ftalică.

Preţul de cost al anhidridei ftalice fabricate din *o*-xilen este mai redus decît al celei rezultate din naftalină. În primul rînd, costul *o*-xilenului este mai scăzut decît cel al naftalinei. În S.U.A., el este de 66 dolari/t, faţă de 72–74 dolari/t, preţul naftalinei, iar în Anglia este aproape egal: 84 dolari/t pentru ambele materii prime.

O metodă de oxidare a *o*-xilenului cu aer, în fază lichidă, folosindu-se drept catalizatori săruri de cobalt, fier, mangan, a fost realizată în U.R.S.S.

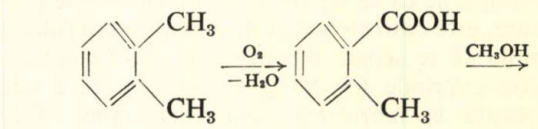
Prin acest procedeu oxidarea se face în condiţii blînde de temperatură şi chiar la presiune atmosferică, folosindu-se o aparatură şi o tehnologie simplă şi obţinîndu-se o conversie mare.

Reacţiile chimice sînt însă mai complicate şi constau din trei faze:

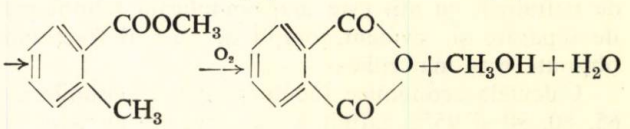
a) oxidarea cu aer a *o*-xilenului la acid *o*-toluic;

b) esterificarea acidului *o*-toluic cu metanol; această reacţie este necesară pentru a se putea oxida şi a doua grupă metilică, iar pentru aceasta este nevoie să se protejeze grupa carboxil;

c) oxidarea în fază lichidă a esterului metilic al acidului *o*-toluic cu trecere ulterioară în anhidridă ftalică şi metanol:



(a) *(b)*



(c)

Catalizatorul utilizat la această reacție este stearatul de cobalt. Este de remarcat că metanolul întrebuințat în faza a doua, la esterificare, se recuperează și poate fi reintrodus în circuit.

3. Procedeul de obținere a anhidridei ftalice prin oxidarea concomitentă a naftalinei și o-xilenului

Asigurarea materiei prime, fie pe bază de naftalină, fie pe bază de *o*-xilen, poate să producă o serie de dificultăți în aprovizionare. Scientific Design a realizat un catalizator cu ajutorul căruia, la fabricarea anhidridei ftalice, se poate folosi fie naftalină, fie *o*-xilen, fie un amestec al acestora. Se folosește procedeul în strat fix și se obține un randament bun. Procedeul este interesant din punct de vedere economic, întrucît prin flexibilitatea sa poate să permită producătorului aprovizionarea cu materia primă cea mai ieftină în momentul respectiv. Instalații pe baza procedeului Scientific Design există în Franța, S.U.A., Olanda etc.

Societatea germană Ruhröl Chemiewerk a construit la Buttrop o instalație pe bază de *o*-xilen cu catalizatori speciali, care dă un randament de 90%. Și această instalație poate funcționa fie pe bază de naftalină, fie pe bază de *o*-xilen, fără modificări esențiale în instalație. Noutatea acestui procedeu este însă alta. În aceeași instalație, printr-o simplă înlocuire a catalizatorului, se poate obține anhidridă maleică în loc de anhidridă ftalică. Prin aceasta, producția se poate dirija după cerințele pieței, fie spre anhidridă ftalică, fie spre anhidridă maleică. La fabricarea anhidridei ftalice se poate obține, în aceeași uzină, și acenaften.

Procedeul Chemische Fabrik von Heyden folosește ca materie primă fie naftalină, fie *o*-xilen, care în prima etapă sînt trecute în fază de vapori. Prin acest procedeu, din 1 000 kg naftalină rezultă 920 kg anhidridă ftalică, iar din 1 000 kg *o*-xilen, 925 kg.

Randamentul este cu 5% mai bun decît la celelalte procedee și rezultă anhidridă ftalică de o puritate deosebită, 99,5—99,7% (conținutul de anhidridă maleică fiind sub 0,12%).

Catalizatorul folosit în procesul de oxidare este pe bază de V_2O_5 pe suport poros și în prezență de K_2SO_4 și este garantat pentru o perioadă de cinci ani.

Cheltuielile de întreținere sînt mici, de numai 3—4% din investiții.

Instalații pe baza acestui procedeu există în multe țări vest-europene și în S.U.A.

II. Aspecte tehnico-economice

Apariția procedeului în strat fluidizat pentru fabricarea anhidridei ftalice din naftalină a adus elemente noi și o ieftinire a prețului final al anhidridei ftalice, iar utilizarea ca materie primă — pe lîngă naftalină — a *o*-xilenului, produs aproape exclusiv petrochimic, a dus la o concurență între societățile care fabrică anhidridă ftalică pe baza diferitelor variante.

Pentru a se putea face o comparație între diferitele procedee care folosesc ca materii prime atît naftalină în ambele variante, strat fix și fluidizat, cît și *o*-xilen, s-au calculat elementele principale ale prețului de cost al anhidridei ftalice și s-au concentrat în tabela 3. Pentru ca situația să fie mai cuprinzătoare s-au luat

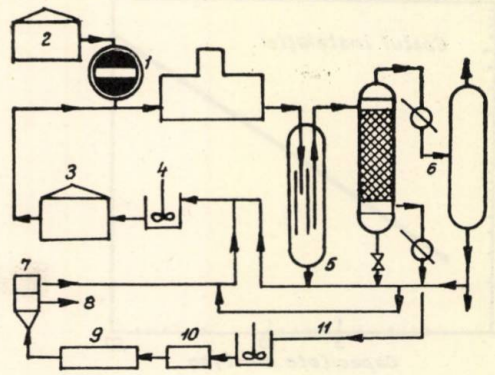


Fig. 3. Fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă:
1 — pornire; *2* — materie primă xilen; *3* — soluție cu agent de oxidare; *4* — vas de dizolvare a sulfului; *5* — zonă de ședere; *6* — coloană de stripare cu abur; *7* — filtru centrifugal; *8* — acid ftalic; *9* — hidrolizor; *10* — filtru; *11* — vas de purificare.

două alternative, una pentru situația și prețurile din S.U.A., iar cealaltă pentru situația din Anglia.

Analizînd datele care rezultă din această prezentare se observă că pentru procedeul din naftalină, în strat fix, deși costul naftalinei în Anglia este mai mare decît în S.U.A. (84 dolari/t față de 72 dolari/t), costul final al anhidridei ftalice este la mică diferență (168,6 dolari/t în S.U.A., față de 175,3 dolari/t în Anglia). În Anglia cheltuielile de manoperă sînt — după cum se vede în tabelă — mult mai mici și, în plus, se face și o recuperare de abur care reprezintă o scădere de 16,6 dolari/t, dar totuși acestea nu pot compensa total costul mai ridicat al naftalinei și cheltuielile de amortizare mai ridicate.

Pentru varianta stratului fluidizat, unde costul manoperei și al cheltuielilor de întreținere sînt mai mici, la instalațiile din Anglia se obține un cost final al anhidridei ftalice mai mic decît în S.U.A., cu tot costul mai ridicat al naftalinei.

Tabela 3

COMPARAREA PREȚULUI DE COST AL ANHIDRIDEI FTALICE REZULTATE PRIN DIFERITE PROCEDEE (în dolari/t)
CAPACITATE 10 000 t/an

Elementele prețului de cost*	Din naftalină				Din *o*-xilen	
	în strat fix		în strat fluidizat		în strat fix	
	S.U.A.	Anglia	S.U.A.	Anglia	S.U.A.	Anglia
Materii prime	90,5	105,0	79,5	93,2	70,0	89,0
Utilități	27,5	24,6	22,0	10,1	22,0	29,4
Manoperă	22,0		22,0		22,0	
Întreținere și supraveghere	16,5	6,2	16,5	12,0	16,5	9,8
Amortizări și dobînzi	12,1	35,5	12,1	30,5	12,1	37,0
Recuperare de abur	—	16,6	—	—	—	—
Total	168,6	175,3	152,1	145,8	142,6	165,0
* Elemente avute în calcul — costuri materii prime, $/t	72	84	72	84	66	84
— consumuri specifice	1 248		1 100		1 060	

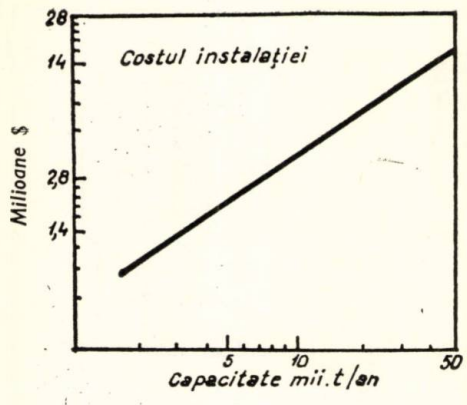
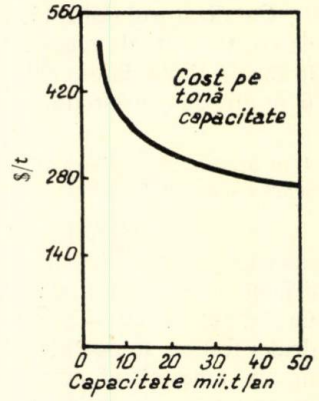


Fig. 4. Costul anhidridei ftalice în funcție de capacitatea de producție a instalației.



Prețul de cost al anhidridei ftalice din *o*-xilen în Anglia este și acum mai ridicat decît în S.U.A., în special din cauză că costul *o*-xilenului este cu 18 dolari/t mai mare decît în S.U.A.

Utilizarea *o*-xilenului petrochimic, al cărui preț este mai redus decît al celui rezultat de la cocserii, deschide perspective favorabile pentru viitor, pe măsură ce costul *o*-xilenului va scădea — în țările cu industrie petrochimică — sub cel al naftalinei. Se apreciază pentru viitorul apropiat o reducere a prețului *o*-xilenului la sub 50 dolari/t, fapt ce va duce la înlocuirea totală a utilizării naftalinei ca materie primă în fabricarea anhidridei ftalice.

Evident, idealul ar fi realizarea industrială a procedeului în strat fluidizat, folosind ca materie primă *o*-xilenul. Acest lucru va deveni rentabil numai atunci cînd prețul *o*-xilenului va scădea sub 48 dolari/t.

★

Numărul și capacitățile de producție ale instalațiilor pentru fabricarea anhidridei ftalice sînt în creștere în toate țările industriale.

În S.U.A. sînt în funcțiune 19 uzine care fabrică anhidridă ftalică, cu o capacitate totală de peste 300 000 t/an. Capacitatea instalațiilor variază între 3 624 și 36 240 t/an. Din cele 19 uzine, șase au o capacitate de peste 20 000 t/an.

În Marea Britanie există șase instalații de fabricat anhidridă ftalică, cu o capacitate totală de 54 500 t/an, din care două de capacități mari: una a concernului I.C.I., cu o capacitate de 23 000 t/an, iar cealaltă a societății Monsanto, cu o capacitate de 18 000 t/an, toate folosind ca materie primă naftalina.

În prezent, concernul I.C.I. a abandonat proiectul construirii unei noi instalații de fabricat anhidridă ftalică, cu o capacitate de 20 000 t/an, pe bază de naftalină, în favoarea unei instalații cu o capacitate de 40 000 t/an, pe bază de *o*-xilen.

La alegerea procedeului de fabricare a anhidridei ftalice, elementul hotărîtor este prețul de cost al instalației.

O instalație de fabricat anhidridă ftalică din naftalină prin procedeul în strat fix (Scientific Design) construită la Chicago, cu o capacitate de 10 000 t/an, a costat 3,6 mil. dolari, adică o investiție specifică de 360 dolari/t, iar o altă instalație, tot pe bază de naftalină, dar care folosește procedeul în strat fluidizat, construită la Fords (tot în S.U.A.), cu o capacitate de 12 000 t/an, a costat 3,2 mil. dolari, adică o investiție specifică de 290 dolari/t.

Dintre instalațiile pe bază de *o*-xilen se menționează una construită la Pepth Amoby, cu o capacitate de 15 000 t/an, care a costat 5,0 mil. dolari, deci o investiție specifică de 330 dolari/t, iar alta construită la Brünsbüttelkoog (în R. F. Germană), cu o capacitate de 12 000 t/an, care a costat 4,5 mil. dolari, deci o investiție specifică de 375 dolari/t. În figura 4 se arată costul anhidridei ftalice funcție de capacitatea instalației.

În R. P. Polonă, după unele calcule (Chemik, nr. 2, 1965), pentru o instalație de anhidridă ftalică, cu o capacitate de 3 200 t/an, prin procedeul în strat fix investiția specifică este de 11 400 zloți, iar pentru o instalație prin procedeul în strat fluidizat, cu o capacitate de 10 500 t/an, investiția specifică este de 9 200 zloți/t.

Se constată că instalațiile de anhidridă ftalică în funcțiune au capacități de 2 000 pînă la 36 000 t/an, iar investițiile specifice pentru instalațiile pe bază de naftalină în strat fix sînt cuprinse între 360 și 630 dolari/t, iar pentru cele în strat fluidizat sînt mult mai scăzute, ajungînd la 290 dolari/t.

Un aspect interesant în analiza economică a prețului de cost îl constituie ponderea materiei prime în prețul de cost al anhidridei ftalice și diferențele dintre prețurile de cost și cele de vînzare pe baza diferitelor procedee și a celor două materii prime folosite, în țări diferite. Această situație — care se poate adapta cu ușurință și pentru alte țări — este dată în tabela 4.

Trebuie subliniat faptul că materia primă intervine în prețul de cost cu 54—60%, cînd se folosește naftalina, și cu 49—54%, cînd se întrebuințează *o*-xilenul.

Tabela 4

PREȚUL DE COST ȘI DE VÎNZARE AL UNEI TONE DE ANHIDRIDĂ FTALICĂ ÎN FUNCȚIE DE COSTUL MATERIEI PRIME ÎNTREBUINȚATE, dolari/t

	Costul materiei prime	Costul anhidridei ftalice	Ponderea materiei prime din prețul de cost, %	Prețul de vînzare
I. Din naftalină				
S.U.A.	90,5	168,6	54	187
Anglia	105,0	175,3	60	248
R. F. Germană	94,0	170,0	55	202
II. Din *o*-xilen				
S.U.A.	70,0	142,6	49	187
Anglia	89,0	165,0	54	248

În Marea Britanie, unde la fabricarea anhidridei ftalice se folosește încă aproape exclusiv naftalina de origine carbochimică, anhidrida ftalică rezultată este mai scumpă decît cea importată din R. F. Germană, Suedia sau Belgia. Aceste diferențe de preț fac ca producătorii de anhidridă ftalică să-și procure naftalină din import, iar, pe de altă parte, producătorii de naftalină cer guvernului introducerea unei taxe protecționiste pentru a sprijini producția indigenă.

În Statele Unite situația este diferită. Fabricanții de anhidridă ftalică au la dispoziție atît naftalina carbochimică, cît și pe cea petrochimică, în plină dezvoltare. În fabricarea anhidridei ftalice se extinde tot mai mult procedeul care folosește *o*-xilen. Calcule tehnico-economice arată că acest procedeu este mai avantajos decît cel care are la bază naftalina, atîta timp cît *o*-xilenul este mai ieftin cu cel puțin 20 dolari/t. În prezent, în S.U.A., costul *o*-xilenului a scăzut la aproximativ 66 dolari/t, ceea ce îl face mai rentabil pentru fabricarea anhidridei ftalice, însă producătorii de naftalină, pentru a nu pierde acest debușeu important, au ieftinit naftalina cu aproximativ 22 dolari/t, pentru a face mai puțin rentabilă utilizarea *o*-xilenului. De asemenea, trebuie menționat faptul că în S.U.A. capacitatea de producție a naftalinei petrochimice a ajuns aproape egală cu cea a naftalinei carbochimice.

Fabricanții de *o*-xilen, în eforturile pe care le fac de a aproviziona pe producătorii de anhidridă ftalică, au redus prețul de vînzare al *o*-xilenului de la 150 la 66 dolari/t și este posibil ca prețul acestuia să scadă pînă la aproximativ 50 dolari/t.

Această concurență între furnizorii de materii prime pentru anhidrida ftalică a dus la o scădere a prețului de vînzare al anhidridei ftalice. Dacă din anul 1952 și pînă în 1961 prețul acesteia a scăzut de la 484 la 330 dolari/t, în ultimii doi ani prețul a scăzut din nou, ajungînd la 187 dolari/t.

Tabela 5

UTILIZĂRILE ANHIDRIDEI FTALICE ÎN S.U.A.

	1960	1961	1965
Plastifianți	67 000	75 000	83 500
Rășini alchidice	71 000	67 500	72 500
Rășini poliesterice	13 600	15 000	27 200
Diverse	24 500	24 500	25 400
	176 100	182 000	208 600

Perspectivele de dezvoltare a anhidridei ftalice sînt strîns legate de două sectoare de producție: fabricarea plastifianților și a rășinilor poliesterice și alchidice.

Întrucît nu există date pe plan mondial, în tabela 5 se prezintă situația utilizărilor pentru o singură țară, S.U.A.

Este natural ca țările care își extind producția de materiale plastice să-și asigure și mărirea producției de anhidridă ftalică.

Bibliografie

1. * * * În: Chem. Process Eng., **46**, nr. 3, mart. 1965, p. 138.
2. * * * În: European Chemical News, nr. 1, 1962, p. 26; nr. 16, 1962, p. 26; nr. 30, 1962, p. 18; nr. 122, 1964, p. 6.
3. Saripar, A. H., Sirmuhmetor, K. A. și Isiankov, S. I. În: Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 10, 1964, p. 41.
4. * * * În: Petrol. Refiner, nr. 2, 1961; nr. 11, 1961; nr. 7, 1962.
5. * * * În: Chemik, nr. 2, febr. 1965, p. 55.
6. * * * În: Ind. Chem., nr. 3, mart. 1960, p. 148.
7. * * * În: I.E.C., **53**, nr. 2, febr. 1961, p. 34 A.
8. * * * În: Chem. Ind., nr. 12, dec. 1962, p. 752.
9. * * * În: Oil Paint and Drug Reporter, **187**, nr. 22, 1962, p. 9; nr. 5, 1965, p. 28.
10. * * * În: Chem. Week, dec. 1960, p. 87.
11. * * * În: Ind. Chim. Belge, nr. 9, sept. 1962, p. 1 094.
12. * * * În: Rev. Prod. Chimique, nr. 1 296, apr. 1962.
13. * * * În: Chem. Age, **87**, nr. 2 230, 1962, p. 565.
14. Nceian, E. E. În: Him. Prom., nr. 6, 1961, p. 6.
15. Joklik, F. O. În: Prakt. Chem., nr. 8, 1960, p. 284; nr. 11, 1960, p. 442; nr. 12, 1960, p. 522.
16. * * * În: Chem. Week, **94**, nr. 3, 1964.
17. * * * În: Rev. Inst. Franc. du Pétrole, nr. 10, 1965, p. 1.

PROTECȚIA muncii

Contribuții la microdozarea mercurului din atmosfera industrială

I. Grigorescu, V. Marinescu și Gh. Tobă

Leforditva
J 102/67

Mercurul este unul dintre metalele care capătă în tehnica nouă o folosire din ce în ce mai mare din punctul de vedere al cantităților folosite, dar în special din punctul de vedere al diversității proceselor chimice la care ia parte. Astfel, trebuie amintite procedeele de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu în care se folosește catodul de mercur, procedeele de extracție a metalelor prețioase, sintezele de produse organice în care funcționează drept catalizator, folosirea lui sub formă de săruri sau derivați organici cu aplicații mari în fitochimie, precum și utilizarea lui pentru aparate de măsură.

Caracteristicile fizice și, în special, tensiunea de vapori mare pe care o posedă atît metalul cît și unele săruri influențează în mare măsură pătrunderea în organism pe cale pulmonară.

Fiind unul dintre elementele cu capacitate de reținere mai îndelungată în organism, această reținere fiind favorizată de afinitatea mercurului pentru grupările tiolice ale proteinelor, mercurul se înscrie în lista noxelor cumulative, absorbția repetată, chiar în doze foarte mici, ducînd la intoxicații grave, caracterizate prin modificări aduse activității sistemului nervos central, de obicei greu reversibile. De aceea, hidrargirismul este una dintre bolile profesionale cele mai dificile, a cărei prevenire se impune cît mai precoce.

Una dintre cele mai importante măsuri de prevenire a intoxicațiilor este supravegherea mediului de lucru, aceasta făcînd și obiectul a numeroase cercetări, atît în scopul fixării concentrației maxime admisibile pentru expuneri repetate și prelungite, cît și pentru stabilirea unei cît mai corecte și sensibile metode de determinare a mercurului.

Concentrația maximă admisibilă în atmosfera industrială, de 10 $\mu g\ Hg/m^3$ aer, adoptată și în Republica Socialistă România, după unele cercetări [1] este considerată a fi prea severă. Totuși, ținînd seamă de raportul dintre concentrația de mercur existentă în aer și cantitatea care se elimină prin urina muncitorilor care lucrează în atmosfera respectivă (la o concentrație de 100 $\mu g/m^3$, se elimină 0,3 mg/l urină [1]), considerăm fixarea acestei limite severe ca justă, deoarece 0,3 mg Hg/l urină este o concentrație care depășește cu mult concentrația maximă tolerată pentru eliminările prin urină.

Datele cuprinse în literatura de specialitate au impus necesitatea stabilirii unei metode de dozare a mercurului, care să îndeplinească la maximum exigențele cerute unei micrometode de dozare, adică specificitate, sensibilitate, reproductibilitate etc.

Discrepanțele ce apar în numeroase situații în interpretarea exactă a poluării cu mercur a mediului de lucru au dus la luarea unor măsuri tehnice în instalații, a căror eficacitate s-a dovedit limitată, provocînd cheltuieli cu rentabilitate redusă.

Obiectul prezentei lucrări constă într-un studiu comparativ al metodelor aplicate la determinarea mercurului în aer și produse biologice, în vederea stabilirii metodei care să satisfacă exigențele impuse de studiile toxicologice ce se întreprind în laboratoarele de toxicologie industrială din întreprinderi. În acest scop au fost analizate și prelucrate în laborator metodele de determinare a mercurului propuse de diferiți autori [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Toate tehnicile abordate comportă două faze, și anume: *1)* recoltarea probelor cu mercur; *2)* dozarea propriu-zisă a mercurului.

1. Recoltarea probelor cu mercur

Pentru captarea mercurului din aer, dintre soluțiile absorbante propuse în diverse tehnici (iod iodurat în apă, iod iodurat în glicerină, hipobromit de sodiu, acid azotic 4%, amestec sulfopermanganic), amestecul sulfopermanganic s-a dovedit a fi cel mai eficace și mai indicat pentru prelucrarea ulterioară a probelor.

Vasele folosite pentru recoltare au fost microimpingere, modelul indicat în « Culegere de decizii, norme și instrucțiuni a M.S.P.S., Inspecția sanitară de stat, București, 1955, p. 213—215 », aspirarea aerului făcîndu-se cu un debit de aproximativ 2 l/min. Probele astfel recoltate au fost lăsate în repaus timp de 24 de ore, pentru o digerare completă a mercurului captat, care este reținut în aceste condiții de lucru în proporție de 95% în primul impinger. Experimentul de laborator a demonstrat că este suficient un singur impinger la recoltarea probelor.

2. Dozarea propriu-zisă

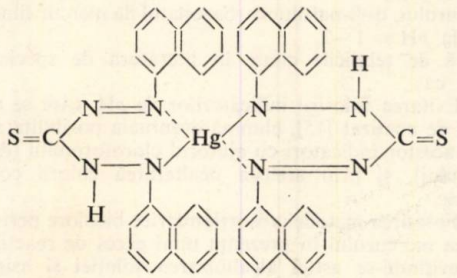
Dintre metodele de dozare a mercurului indicate în literatură, experimentate și analizate de noi, ne-am oprit asupra titrării potențiometrice cu complexon III și complexon IV [12], precum și asupra metodelor colorimetrice de determinare a mercurului ca ditizonat de mercur [10, 11, 14] și ca di-β-naftiltiocarbazonat de mercur [8].

Metoda titrării potenţiometrice cu complexon III nu este adecvată pentru determinările de toxicologie industrială, avînd sensibilitatea redusă; cantităţile minime de mercur ce pot fi dozate sînt de circa 200 μg, cantitate mult prea mare faţă de limita maximă admisă (10 μg/m³), încercarea unei dozări potenţiometrice după adăugare la proba de mercur recoltată a unei cantităţi anumite de soluţie cu concentraţie cunoscută de mercur, pentru a ajunge la limitele de sensibilitate a metodei, nu a dat rezultate reproductibile: saltul în jurul punctului de echivalenţă este relativ mic, concentraţia soluţiilor de complexon şi de mercur fiind de 0,001 *m*. Această concentraţie este în concordanţă cu concentraţia minimă cerută de metoda de dozare (200 μg Hg în probă).

Cu ditizona, mercurul formează un complex colorat în portocaliu. Metoda colorimetrică de determinare a mercurului cu ditizonă se foloseşte în prezent aproape în toate laboratoarele de toxicologie industrială existente în ţară. Rezultatele obţinute nu sînt însă întotdeauna reproductibile, datorită unor factori care pot interfera în dozare şi care pot denatura rezultatele. Astfel, prezenţa urmelor de alte elemente care formează ditizonaţi coloraţi, poate mări sau diminua intensitatea coloraţiei ditizonatului de mercur; prezenţa oxizilor de azot în soluţie (proveniţi prin reducerea acidului azotic de la recoltare sau prin oxidarea hidroxilaminei folosite pentru distrugerea excesului de reactiv absorbant, permanganat de potasiu) slăbeşte culoarea ditizonatului de mercur prin descompunerea ditizonei; *p*H-ul la care se lucrează are importanţă deosebită, ţinînd seamă că ditizona se poate prezenta în formă enolică sau cetonică, după *p*H-ul soluţiei în care se găseşte.

Cu di-β-naftiltiocarbazona mercurul formează un complex colorat în roşu-intens. S-a încercat dozarea colorimetrică a mercurului cu acest reactiv, efectuînd determinări în paralel cu ditizonă, după ce în prealabil au fost aduse unele modificări ultimei metode.

Principiul dozării cu reactiv di-β-naftiltiocarbazonă este identic aceluia ce foloseşte ditizona, respectiv cationul Hg^{2+}, este complexat în mediul acid sub formă de di-β-naftiltiocarbazonat de mercur, care are structura:

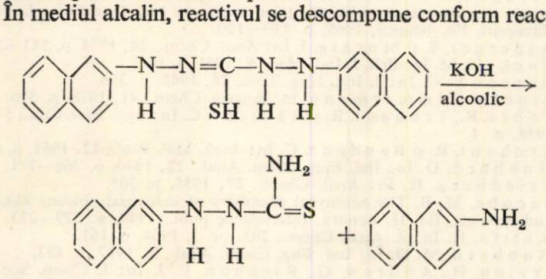


1)

Acest compus are culoarea roşie cu nuanţe albăstrii, avînd densitate optică maximă la o lungime de undă de 515 mμ, este solubil în cloroform şi în tetraclorură de carbon.

Pentru solubilizarea reactivului, s-a folosit cloroformul proaspăt distilat şi purificat de oxidanţi prin agitare cu soluţie saturată de clorhidrat de hidroxilamină. Alegerea cloroformului ca dizolvant s-a făcut după indicaţiile lui Irving şi colaboratorii [14], care arată că la un *p*H acid cloroformul nu extrage complecşii formaţi de reactiv cu alte metale, cum ar fi Cu^{2+}, Pb^{3+}, Bi^{3+} ş.a. Soluţia cloroformică prezintă însă dezavantajul că se descompune mult mai repede.

În mediul alcalin, reactivul se descompune conform reacţiei:



2)

La *p*H = 1,5, complexul rezultă cu reactivul în formă cetonică. În acelaşi timp, la *p*H = 1,5 este favorizată formarea complexului mercuric şi împiedicată complexarea celorlalte metale.

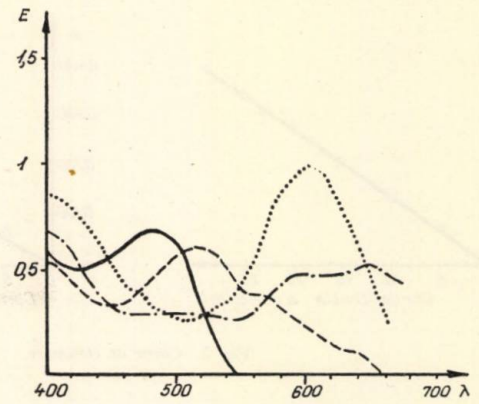


Fig. 1. Valorile densităţilor optice pentru diferite lungimi de undă: – . – . – di-β-naftiltiocarbazonă; . . . ditizonă; – – – di-β-naftiltiocarbazonatul de Hg; ——— ditizonatul de Hg.

Deoarece reactivul este degradat destul de uşor de oxidanţii aflaţi în soluţie, s-a descompus excesul de permanganat de potasiu rămas de la digerarea probelor cu o soluţie saturată de clorhidrat de hidroxilamină şi s-a adăugat o soluţie de uree, pentru descompunerea oxizilor de azot eventual formaţi în reacţia dintre permanganat şi hidroxilamină.

Pentru a se asigura împiedicarea complexării de către reactiv a altor metale, eventual existente în soluţie, s-a adăugat o soluţie de complexon III 2%.

Pentru determinarea mercurului complexat s-a folosit metoda absorbţiometrică bicoloră, întrucît nu se poate distruge excesul de reactiv care se adaugă în vederea unei complexări cantitative a mercurului. În acest scop, s-a preparat o probă-martor care conţine toţi reactivii folosiţi în determinare, citirile la spectrofotometru făcîndu-se în raport cu acest martor.

În continuare s-au stabilit valorile extincţiilor la diferite lungimi de undă ale soluţiei reactivului, în concentraţia folosită în determinare. Paralel s-au făcut aceleaşi determinări şi pentru complexul de mercur în soluţie cloroformică. Rezultatele sînt arătate în figura 1.

Din figură rezultă că complexul de mercur prezintă un maxim la 515 mμ ($E = 0{,}72$), în timp ce reactivul are la aceeaşi lungime de undă o densitate optică de $E = 0{,}28$ ceea ce arată că se pot citi în condiţii optime extincţiile complexului de mercur.

Aceleaşi determinări au fost făcute şi pentru ditizonatul de mercur şi o soluţie de ditizonă în cloroform, rezultatele fiind înscrise în aceeaşi figură (citirile s-au efectuat la un aparat Specol I, Carl Zeiss — Jena).

Modificările aduse de autori metodei cu ditizonă constau în adăugarea soluţiei de uree după reducerea excesului de permanganaţi, în vederea distrugerii oxizilor de azot, şi folosirea metodei absorbţiometrice bicolore la estimarea densităţilor optice ale ditizonatului de mercur. Aceasta permite evitarea îndepărtării excesului de ditizonă folosit pentru complexare cu soluţie alcalină, menţinîndu-se un *p*H acid, şi deci imposibilitatea modificării structurale a complexului mercuric.

3. Reactivii folosiţi

a. Metoda cu di-β-naftiltiocarbazonă

1. Amestec sulfopermanganic [se amestecă 70 ml apă bidistilată cu 10 ml H_2SO_4 ($d = 1{,}84$) şi 20 ml $KMnO_4$ soluţie aproximativ normală];

2. Clorhidrat de hidroxilamină, soluţie saturată.

3. Uree, soluţie 10%.

4. Acetat de sodiu, soluţie 50% (în greutate).

5. Complexon III, soluţie 2%.

6. Di-β-naftiltiocarbazonă*, soluţie-stoc de concentraţie $1‰$ în tetraclorură de carbon (se păstrează la întuneric şi la frigider).

7. Di-β-naftiltiocarbazonă, soluţie de lucru (soluţia-stoc se diluează cu cloroform în raport 1:20 în volume; se prepară proaspătă la fiecare serie de determinări).

* Di-β-naftiltiocarbazona a fost sintetizată de noi după metoda lui Donald M. Hibbard şi Eugene W. Scott [16].

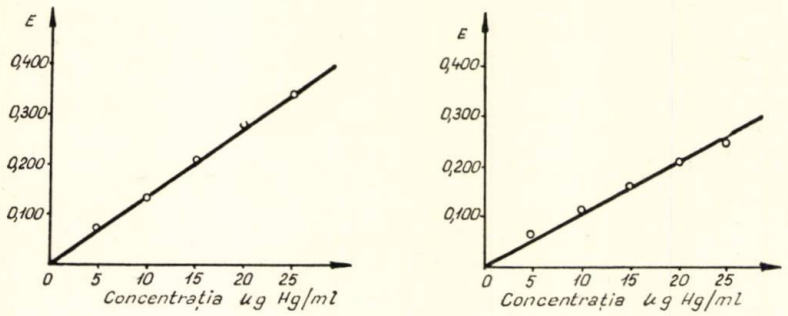


Fig. 2. Curbe de etalonare.

8. Cloroform redistilat.

9. Etalon de mercur-soluție-stoc de concentrație 50 µg/ml (se obține prin dizolvarea a 0,0677 g clorură mercurică în 1 000 ml acid clorhidric soluție 5%).

10. Etalon de mercur-soluție de lucru, de concentrație 1 µg Hg/ml; soluția-stoc de mercur se diluează în proporție de 1 : 50 în volume cu apă distilată.

b. Metoda cu ditizonă

Aceiași reactivi, cu excepția soluției de di-β-naftiltiocarbazonă care s-a înlocuit cu ditizonă-soluție $1^0/_{00}$ în tetraclorură de carbon, această soluție reprezentînd soluția-stoc.

Soluția de lucru se prepară prin diluarea soluției-stoc în proporție de 1 : 20 în volume cu cloroform.

4. **Modul de lucru**

Modul de lucru folosit este același în ambele metode, și anume:

Probele de mercur recoltate și lăsate la digerare timp de 24 ore sînt transvazate cantitativ în pîlnii de separare de 150 ml capacitate. Vasele care au conținut probele sînt spălate de trei ori cu cîte 10 ml apă, apele de spălare fiind recoltate în pîlnia de separare respectivă. Se adaugă soluția saturată de hidroxilamină, picătură cu picătură, pînă la decolorarea soluției, agitînd continuu pîlnia. După decolorare se adaugă un exces de 0,5 ml soluție de hidroxilamină, apoi 5 ml soluție de uree și 1 ml soluție de complexon III. Se corectează *p*H-ul soluției la 1,5 cu ajutorul soluției de acetat de sodiu.

Se adaugă 20 ml soluție cloroformică de di-β-naftiltiocarbazonă sau de ditizonă (măsurați cu biureta) și se agită energic pîlnia timp de 3 min. Stratul cloroformic se colorează de la verde la verde-violet în cazul folosirii di-β-naftiltiocarbazonei, sau în verde, pînă la verde-cenușiu, în cazul folosirii ditizonei, în funcție de cantitatea de mercur existentă în probă. Se adaugă 10 ml cloroform (măsurați cu biureta), se agită din nou, apoi se separă stratul cloroformic și se filtrează printr-un filtru obișnuit. După 15 min se colorimetrează folosind o cuvă de 10 mm la $\lambda = 515$ mµ pentru complexul di-β-naftiltiocarbazonatul de mercur și la $\lambda = 490$ mµ pentru ditizonatul de mercur.

Rezultatele obținute cînd s-a lucrat cu cantități cunoscute de mercur și folosind ambii reactivi, în vederea comparării sensibilității și reproductibilității metodei, sînt indicate în tabela 1. Curbele de etalonare sînt reprezentate în figura 2.

Din datele obținute rezultă că pentru determinările efectuate cu reactivul di-β-naftiltiocarbazonă diferențele se situează între — 1 și + 2 µg Hg față de cantitatea de mercur luată în lucru, în timp ce la cele efectuate cu ditizonă, diferențele se situează între — 5,5 și + 1 µg Hg.

Pentru cantități de mercur sub 2,5 µg nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare în condițiile de lucru folosite.

Tabela 1

Reactiv di-β-naftiltiocarbazonă			Ditizonă		
Hg introdus în probă, µg	Hg găsit, µg	diferența, µg	Hg pus în probă, µg	Hg găsit, µg	diferența, µg
2,5	2,5	0	2,5	3,5	+1
2,5	2,5	0			
5	5,5	+0,5	5	4,5	−0,5
5	5	0	5	4,5	−0,5
7,5	7	−0,5	7,5	5,25	−2,25
7,5	7,5	0			
10,0	10	0	10,0	9,25	−0,75
10,0	10,05	+0,05	10	9	−1
12,5	12,5	0	12,5	10,75	−1,75
12,5	12,75	+0,25			
15,0	15	0	15	15	0
15,0	15	0			
17,5	17,5	0	17,5	16	−1,5
17,5	18	+0,5			
20,0	21	+1	20	17,75	−2,25
20,0	20	0	20	19,75	−0,25
22,5	22,45	+0,05	22,5	20,05	−2,45
22,5	23	+0,5			
25,0	26,5	+1,5			
25,0	25,5	+0,5	25	22,5	−2,5
30,0	31	+1	25	23,5	−1,5
35,0	37	+2	35	29,25	−5,75
40,0	39	−1	40	38	−2
45,0	44	−1	45	42,5	−25
50,0	49	−1	50	46,5	−3,5

Concluzii

S-a efectuat un studiu comparativ al cîtorva micrometode de dozare a mercurului existent în atmosfera industrială, stabilindu-se practic superioritatea metodei care folosește di-β-naftiltiocarbazona ca reactiv complexant. Reactivul propus se comportă în general în mod identic cu ditizona în reacțiile față de mercur. Culoarea roșie intensă a di-β-naftiltiocarbazonatului se poate fotocolorimetra mai bine decît culoarea portocalie a ditizonatului de mercur. Prin adăugarea soluției de uree sînt îndepărtați oxizii de azot din soluție, asigurîndu-se în acest mod stabilitatea reactivului.

Menținerea riguroasă a *p*H acid este una dintre condițiile ce trebuie respectate întocmai în vederea complexării selective a mercurului, di-β-naftiltiocarbazonatul de mercur fiind singurul stabil la $pH = 1—2$.

Față de tehnicile citate în literatura de specialitate s-a stabilit că:

— Evitarea folosirii indicatorilor de *p*H, care se adaugă în soluția de analizat [15], elimină eventuala posibilitate de extragere a acestor indicatori cu ajutorul cloroformului (dizolvantul reactivului), și prin aceasta nealterarea culorii complexului mercuric.

— Folosirea metodei absorțiometrice bicolore permite determinarea mercurului în prezența unui exces de reactiv complexant, evitîndu-se astfel alcalinizarea soluției și asigurîndu-se condițiile în care reactivul își păstrează forma cetonică.

— Rezultatele obținute cu reactivul naftilat sînt mai constante și mai reproductibile decît cele obținute cu ditizonă.

— Se recomandă amestecul sulfopermanganic ca reactiv absorbant pentru mercurul care se află răspîndit în atmosfera industrială.

Bibliografie

1. Axelsson, B. și Friberg, L. On the tolerable limits of mercury in the atmosphere and biologic milieurs; Procedings thrteenth international congress on occupational Health, 25—29 iulie 1960, Ed. Book Marftsmen Assoc. Inc., New York.
2. Peregud, E. A., Bîhovskaia, M. S. și Ghernet, E. V. Metode rapide de determinare a substanțelor nocive în aer. Trad. din l. rusă, București, Ed. tehnică, 1965, p. 119—120.
3. Asperger, S. și Murate, I. În: Anal. Chem., **26**, 1954, p. 543—545.
4. Buckell, M. În: Brit. J. Ind. Med., **8**, 1951, p. 181.
5. Barnes, E. C. În: J. Ind. Hyg. Tox., **28**, 1946, p. 256.
6. Stock și Zimmermann. În: Angew. Chem., **41**, 1928, p. 546.
7. Fabre, R., Truhaut, R. și Bautène, C. În: Ann. Biol. Clin., 5—6, 1958, p. 1.
8. Truhaut, R. și Baudène, C. În: Arch. Mal. Prof., **12**, 1961, p. 694.
9. Hubbard, D. În: Ind. Eng. Chem. Anal., **12**, 1940, p. 768—771.
10. Friedberg, H. În: Anal. Chem., **27**, 1955, p. 305.
11. Jacobs, M. B. The analitycal chemistry of industrial poisons hazards and solvents, Ed. II, Londra, Interscience publ., 1949, p. 229—233.
12. Kalifa, H. În: Z. Anal. Chem., **203**, nr. 3, 1964, p. 161.
13. Hubbard ,M. D. În: Ind. Eng. Chem. Anal., **9**, 1937, p. 493.
14. Irving, H., Andrew, G., Rischon, E. J. În: J. Chem. Soc. of London, **1**, 1949, p. 541.
15. Nestorescu, B., Rovența, A. În: Igiena, **11**, nr. 6, 1962, p. 539.
16. Hubbard, M. D. și Scott, W. E. În: J. Am. Chem. Soc., **5—6**, nr. 11—**12**, 1943, p. 2 390.

Lucrare efectuată în Laboratorul central de toxicologie industrială al MICh.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Betacarotenul, folosit mult în străinătate ca pigment galben-portocaliu în industria alimentară, la colorarea margarinei, a sucurilor şi a altor produse alimentare, a început în ultimii ani să fie utilizat şi ca adaos iniţial pentru creşterea păsărilor şi a animalelor, care transformă în organismul lor betacarotenul în vitamină A. Pînă în prezent la fabricarea industrială a betacarotenului se foloseau două metode: extracţia acestui produs şi a altor carotenoide cu ajutorul dizolvanţilor din produse vegetale bogate în asemenea substanţe sau prin sinteză. Hoffman la Roche foloseşte de opt ani un procedeu propriu de sinteză, care porneşte de la acetonă şi acetilenă în mediu de amoniac lichid. Rezultă metilbutinol, care este trecut în metilheptenă şi apoi în pseudoionă, prin hidrogenare parţială, condensare şi piroliză. Pseudoiona este transformată direct în vitamină E sau în betacaroten, care este utilizat ca atare sau trecut în vitamină A.

Un alt procedeu de sinteză aplicat de Kodak pentru obţinerea betacarotenului utilizat în zootehnie constă în cuplarea a două molecule de retinol. Aceasta reacţionează cu hidrogenul sulfurat, pentru a forma tiapiranul, care prin desulfurare formează betacarotenul.

Cercetări cu privire la obţinerea betacarotenului prin fermentaţie au început de peste 10 ani, dar pînă în prezent nici unul dintre procedeele cercetate pe această cale nu a intrat în producţie industrială. Recent, Pfiser a comunicat un nou procedeu de biosinteză, care se află în curs de industrializare. Microorganismul folosit este *Blakesica trispora*, care este introdus într-un mediu de fermentaţie alcătuit din făină de germene de bumbac, extract de cereale, vitamină B1 şi apă. *p*H-ul mediului de cultură este de 6,5. Pe parcursul fermentaţiei se mai adaugă uleiuri vegetale antispumante şi melasă. Pe baza cercetărilor efectuate în instalaţii-pilot, a rezultat ca rentabilă o instalaţie de fermentaţie cu o capacitate de 5 000 t producţie de betacaroten brut, conţinînd 75 t betacaroten pur. Durata fermentaţiei este de 72 de ore. Masa miceliană este apoi filtrată printr-un filtru rotativ continuu şi apoi uscată. Costul unei instalaţii cu capacitatea menţionată este estimat la 1,7 mil. dolari.

Fibrele anorganice au început să fie folosite din ce în ce mai mult în cele mai variate domenii de activitate, ca urmare a punerii la punct a unei tehnologii noi, simplificate, de fabricare a acestora, ceea ce a permis o reducere simţitoare a preţului lor de cost. Cercetătorii au pornit de la tehnologia de fabricare a viscozei, încercînd să o adopte la fabricarea de fibre anorganice. Iniţial s-a încercat introducerea de produse anorganice în masa de viscoză înainte de filare. După filare rezultau fibre celulozice-anorganice, care prin ardere şi sinterizare eliminau partea organică.

Folosind aceleaşi instalaţii, ulterior s-a încercat să se realizeze o masă anorganică fluidă, care să poată fi filată ca atare. Prin stabilirea unor condiţii de lucru specifice, s-au pus la punct metodele de filare, coagulare şi ardere necesare obţinerii unei game largi de fibre anorganice.

Astfel, pentru obţinerea unor fibre de silice sau de carbură de silice, se amestecă o soluţie de silicat de sodiu cu o soluţie de vîscoză. După filare, aceasta este coagulată într-o baie acidă, cu formarea unui polimer de silice hidratat. Celuloza poate fi regenerată. Fibrele hibride de celuloză silice pot conţine pînă la 60% polimer anorganic. Dacă aceste fibre sînt arse într-o atmosferă oxidantă, se obţine fibre cu diametre de la 2 la 25 microni, după necesitate.

Dacă însă arderea acestor filamente decurge într-o atmosferă reducătoare, se obţin filamente de carbură de siliciu.

Fibrele ceramice obţinute prin aceste procedee sînt poroase. Suprafaţa specifică a unui gram de fibre de carbură de siliciu este de 27 m².

În Uzina de la Severnside, aparţinînd grupului I.C.I. — Anglia, cu o capacitate de producţie de 350 000 t/an azotat de amoniu, se obţine un produs cu 34,5% N. Procedeul constă din neutralizarea soluţiei de acid azotic cu amoniac gaz, la presiunea atmosferică, cu formarea unei soluţii de azotat de amoniu de 87%. Pierderile de amoniac sînt minime, prin desfăşurarea reacţiei de neutralizare în două vase de reacţie. În primul, reacţia decurge la un *p*H = 3—4, iar în cel de-al doilea se ajunge la neutralizare. Căldura de neutralizare este folosită pentru preîncălzirea acidului azotic. Soluţia de azotat de amoniu de 87% este concentrată pe un evaporator în film pînă la obţinerea unui produs de 99,5% în stare topită. Masa topită este pulverizată într-un turn, în care picăturile de azotat de amoniu sînt răcite şi solidificate cu ajutorul unui curent de aer. Granulele sînt colectate la baza turnului şi au mărimea între 1 şi 3 mm. Turnul de granulare este confecţionat din beton armat şi căptuşit în interior cu plăci de aluminiu. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de azotat de amoniu sînt următoarele:

amoniac	220 kg
acid azotic (100%)	804 kg
abur la 13 ata	420 kg
energie electrică	17 kWh

Institutul de proiectări chimice al R. P. Ungare, în colaborare cu Institutul de chimie fizică de la Veszprem, au elaborat o metodă de calcul pentru optimizarea sintezei amoniacului. La capacităţile actuale de producţie a amoniacului, o reducere oricît de mică a cheltuielilor de fabricaţie reprezintă sume importante. Specialiştii maghiari au propus o metodă de calcul pentru stabilirea condiţiilor optime de fabricare a amoniacului. Metoda de calcul propusă poate fi utilizată şi la optimizarea funcţionării altor reactoare. Metoda foloseşte calculul vectorial utilizînd

o mașină de calcul digital. Rezultatele pe un reactor dat constituie efectul rezultatelor realizate din calcul pentru un reactor ideal, înmulțite cu un factor de eficacitate. După stabilirea bilanțului de materiale și a costului operațiilor pe utilaje se determină costul minim al producției.

În ultimii ani, cerințele crescînde de etilenă au determinat pe plan mondial construirea a numeroase instalații de capacitate mare de piroliză. Numai în Europa, de exemplu, se apreciază că în prezent capacitatea de producție a etilenei se mărește cu 4 mil. t/an prin noile investiții.

Printre subprodusele valoroase ce rezultă la piroliză, paralel cu etilena figurează și butadiena, pentru care cerințele sînt de asemenea în creștere, ca urmare a apariției cauciucului polibutadienic și a rășinilor acrilonitrilbutadien stirenice. Numai la creșterea actuală a capacității de producție de etilenă din Europa rezultă un disponibil de 480 000 t/an butadienă, care este atît de solicitată. Această situație a determinat concentrarea eforturilor de cercetare pentru realizarea unui procedeu de extracție a butadienei din fracțiunea C_4 cît mai economic. Pînă în prezent, dizolvanții folosiți uzual la extracția butadienei, și anume acetatul cuproamoniacal (procedeul ESSO), furfurolul (procedeul Phillips), acetonitrilul (procedeul Shell) și *N*-metilpirolidina (procedeul BASF) nu au epuizat posibilitățile de rezolvare optimă a extracției butadienei.

Recent, în Japonia s-a pus la punct un nou procedeu de extracție a butadienei cu ajutorul dimetilformamidei, care prezintă avantaje în comparație cu procedeele folosite pînă în prezent. Procedeul este aplicat la o instalație de extracție a butadienei cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, din care jumătate este folosită la o instalație de 15 000 t/an cauciuc polibutadienic.

Extracția butadienei din fracțiunea C_4 cu ajutorul dimetilformamidei are loc în fază lichidă, în două coloane, în care butadiena și acetilenele superioare sînt reținute de către dimetilformamidă. Dizolvantul conținînd aceste produse este trecut într-o coloană de distilare extractivă, în care prin condițiile de lucru fixate se elimină numai butadiena, acetilenele superioare rămînînd dizolvate în dimetilformamidă. Acestea se separă de dizolvant prin spălare cu apă, cu recuperarea dizolvantului.

În instalația de la Tokuyama, pornindu-se de la o fracțiune C_4 cu următoarea compoziție, în % volum:

propan + propilenă	4,2
n-butan	8,8
acetilenă	0,4
i-butan	0,9
1-butenă și izobutenă	46,7
cis-butenă-2	3
trans-butenă-2	5,3
C_6	0,3
1-3-butadienă	30,4

Folosind ca dizolvant de extracție dimetilformamida, se obține o fracțiune cu următorul conținut, în % volum:

1-3 butadienă	99,2
cis-butenă-2	0,8
i-butenă	urme
trans-butenă-2	urme

vinilacetilena fiind practic în întregime eliminată. Se afirmă că acest procedeu, denumit geon, prezintă următoarele avantaje: în comparație cu procedeul Shell, care implică și o hidrogenare pentru eliminarea acetilenelor superioare, investiția este mult mai redusă, iar costul utilităților și al manoperei sînt reduse la jumătate, ceea ce face ca prețul de cost al separării să fie sub două treimi din cel realizat pe instalațiile existente. De asemenea, utilizarea dimetilformamidei mai prezintă și avantajul că, avînd o capacitate mare de dizolvare, nu apar dificultăți ce determină opriri dese ale instalației.

Institutul francez de petrol (IFP) a cercetat posibilitatea separării hidrocarburilor aromatice pe scară industrială cu ajutorul dimetilsulfoxidului. Caracterul original al acestui procedeu constă în faptul că, după ce dimetilsulfoxidul a extras din fracțiunea respectivă hidrocarburile aromatice, amestecul nu este supus distilării, ci unei noi extracții cu o fracțiune de hidrocarburi parafinice care extrage hidrocarburile aromatice în proporție de peste 99% din dimetilsulfoxid, care este recirculat.

În prezent, experimentările au loc într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 5 t/zi. Marea selectivitate a dimetilsulfoxidului și faptul că acesta nu reacționează nici cu olefinele permite ca noul procedeu să fie aplicabil la separarea aromaticelor din orice fel de materii prime ca produse rezultate din reformarea catalitică, fracțiuni de lampant și chiar produse rezultate din piroliza gazolinelor bogate în hidrocarburi olefinici. Consumul de căldură al acestui procedeu este redus, întrucît extracția decurge la temperatura obișnuită, iar pierderile de dimetilsulfoxid sînt neglijabile.

Pentru a mări selectivitatea dizolvantului, dimetilsulfoxidului i se adaugă mici cantități de apă. În prima fază de extracție fracțiunea conținînd hidrocarburi aromatice trece prin extractor în contracurent cu soluția apoasă de dimetilsulfoxid. Soluția de dimetilsulfoxid bogată în aromatice este introdusă într-un al doilea extractor, unde întîlnește în contracurent un dizolvant parafinic, care înlocuiește dimetilsulfoxidul.

Pentru recuperarea dimetilsulfoxidului hidrocarburile extrase sînt spălate cu apă. Pentru separarea hidrocarburilor aromatice de fracțiune de hidrocarburi parafinice cu care se găsesc în amestec se folosește distilarea.

Dintr-o fracțiune provenită din reformarea catalitică conținînd 10% benzen, 27% toluen și 18% xilen, după procedeul descris se recuperează 99,9% din benzen, 90% din toluen și 90% din xilen.

Pentru fabricarea metiletilpiridinei, procedeul Petrocarbon folosește ca materii prime *p*-acetaldehida și o soluție de amoniac de 35—45%. Cei doi reactanți sînt amestecați continuu cu o mică cantitate de catalizator și preîncălziți înainte de a intra în reactor. Temperatura de reacție de 200—240°C este menținută prin recircularea unui curent de ulei fierbinte prin mantaua reactorului. Presiunea de lucru este de 20—25 at. Pentru obținerea unor randamente bune sînt necesare un control riguros al temperaturii, un exces de amoniac și o *p*-aldehidă de mare puritate. Excesul de amoniac, după evacuarea masei de reacție din reactor și răcirea acesteia, este recuperat cu ajutorul unui absorber. După separarea amoniacului în masa de reacție se formează două straturi de lichid, unul inferior, conținînd bazele piridinice, și altul superior, apos. Stratul apos este recirculat și apoi spălat cu benzen, pentru a se recupera metiletilpiridina și alte baze. Printr-o distilare azeotropică primară care elimină apa și amoniacul din stratu superior, rămîn bazele piridinice uscate, care sînt supuse unei distilări sub vacuum într-o coloană cu 25 de talere, funcționînd sub reflux. Metiletilpiridina rezultată are o puritate de 98% și un punct de fierbere de 175—180°C la presiunea atmosferică. În raport cu *p*-aldehida, randamentul în metiletilpiridină este de 68—72%. Prin distilarea bazelor piridinice în vid se obțin mici cantități de α-picolină, *p*-aldehidă nereacționată, iar reziduul din coloană conține bazele piridinice grele. La o instalație cu o capacitate de producție de 500 t/an metiletilpiridină consumul de abur este de 9,5 t/t de MEP, cel de energie electrică de 1 500 kWh/t și cel de apă de răcire de 380 m³/t. Instalația trebuie supravegheată de doi oameni pe schimb.

CSSZ OMSZ MŰSZAKI KÖNYVTÁRA DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

SCURTE COMUNICARI

Vl. Lambrino: **Contribuţii la folosirea unor alumosilicaţi ca schimbători de ioni la decontaminarea soluţiilor radioactive**

Soluţiile radioactive sînt periculoase pentru aceia ce vin în contact cu ele, din cauza izotopilor radioactivi pe care îi conţin, cum ar fi ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr, ^{91}Y, ^{239}Pu etc., fapt ce necesită decontaminarea lor [1, 2, 3]. Printre materialele folosite pentru decontaminare sînt şi alumosilicaţii. Puterea de decontaminare a acestora depinde de o serie de factori, ca: raportul Al: Si, compoziţia chimică, capacitatea de schimb ionic etc. [4, 5, 6, 7].

În cadrul acestei lucrări s-a folosit o soluţie de $SrCl_2$ radioactivă cu o activitate de 0,1 μc dată de izotopul radioactiv ^{90}Sr. Alegerea acestui izotop s-a efectuat datorită următoarelor considerente:

Majoritatea izotopilor radioactivi, produşi de fisiune nucleară, au o scurtă perioadă de semidezintegrare, nefiind periculoşi pentru om, spre deosebire de cesiu, stronţiu şi plutoniu, care — avînd o perioadă mare de semidezintegrare —, sînt periculoşi, deoarece pot produce o intoxicaţie cronică [2, 8, 9]. Ei pătrund uşor în oase, unde se fixează şi provoacă după o anumită perioadă distrugerea celulelor nervoase [2, 10, 11]. Dintre ei, ^{90}Sr este considerat ca fiind cel mai periculos, deoarece, o dată căzut la sol, pătrunderea lui în organism nu mai poate fi oprită.

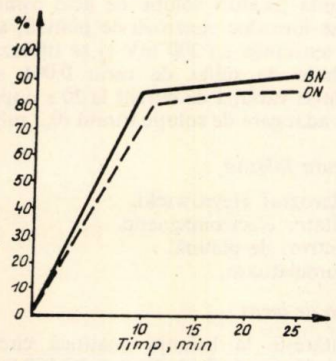


Fig. 1. Gradul de decontaminare în funcţie de timpul de filtrare.

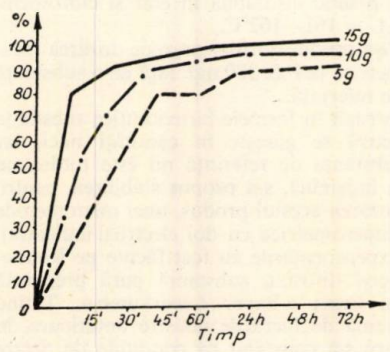


Fig. 2. Gradul de decontaminare cu 5, 10 şi 15 g alumosilicat BM în funcţie de timpul de contact.

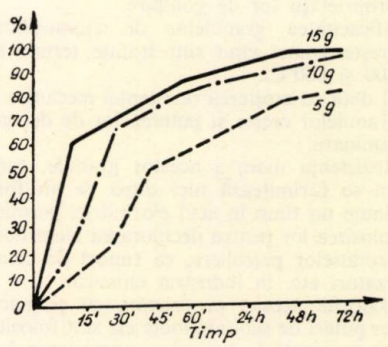


Fig. 3. Gradul de decontaminare cu 5, 10 şi 15 g alumosilicat ON în funcţie de timpul de contact.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ALUMOSILICAŢILOR

Alumosilicatul	Compoziţia								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	P.C.	Al: Si	*p*H
BM	74,34	12,6	2,33	0,93	2,56	3,49	3,78	1:5,15	7,65
ON	63,02	20,98	2,39	1,76	2,51	0,88	8,46	1:2,67	6,95
I	54,68	15,77	6,93	6,35	5,67	3,80	6,8	1:3,05	8,4

Tabela 2

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC

Alumosilicatul	Capacitatea de schimb ionic	Capacitatea de îmbibaţie, %		
		24 h	48 h	72 h
BM	28 mechiv./100 g	80	100	120
ON	26 mechiv./100 g	80	90	110
I	5 mechiv./100 g	20	20	20

Comportarea stronţiului este identică cu a calciului în organismul viu.

Prin consumarea laptelui, a apei, a orezului, a legumelor şi a cărnii contaminate, stronţiul este reţinut de tractul gastrointestinal şi dirijat spre oase, unde este fixat uşor, fiind în schimb foarte greu eliberat [9, 12].

^{90}Sr emite numai radiaţii β, a căror energie este de 1,46 MeV, cînd are perioada de semidezintegrare de 53 de zile, şi de 0,61 MeV, cînd aceasta este de 25 de ani.

Partea experimentală

Pentru partea experimentală au fost alese trei tipuri de alumosilicaţi din regiuni diferite: Iaşi (I), Baia Mare (BM) şi Oraşul Nou (ON).

În urma studiului roentgenografic al alumosilicaţilor de la Baia Mare şi Oraşul Nou a rezultat că ambele sînt de tip montmorillonit-calcic.

O dată cu compoziţia chimică a alumosilicaţilor respectivi au fost determinate: *p*H lor în mediu apos, raportul Al: Si (tabela 1), capacitatea de îmbibaţie şi de schimb ionic (tabela 2), precum şi puterea de decontaminare a acestora în cazul unei soluţii radioactive de clorură de stronţiu.

Capacitatea de schimb ionic a fost determinată faţă de soluţia de NaCl.

Pentru efectuarea determinării gradului de decontaminare, alumosilicaţii au fost în prealabil supuşi unor operaţii de curăţare prin spălare, uscare, măcinare şi sitare, după care au fost transformate în granule. Acestea, la rîndul lor, au fost calcinate la 200, 400 şi 600°C, pentru a pierde apa de constituţie.

La determinarea gradului de decontaminare şi a activităţii soluţiilor de $SrCl_2$, s-a ţinut seamă de fondul cosmic, efectuîndu-se şi corecţiile de coincidenţă.

Toate determinările au fost efectuate cu un contor Geiger-Müller cu fereastra frontală de 3,9 mg/cm² şi un măsurător « Cuanta » tip I.F.A., respectînd geometria iniţială a măsurătorilor.

Pentru determinarea gradului de decontaminare s-a folosit o soluţie de $SrCl_2$, a cărei activitate iniţială redusă era de 3 392 impulsuri/min/ml şi 25 ml soluţie $SrCl_2$ radioactivă cu o activitate de 0,1 μc corespunzătoare activităţii reduse a soluţiei menţionate.

Valoarea gradului de decontaminare a fiecărui alumosilicat în parte a fost obţinută prin două metode: dinamică (prin filtrare cu ajutorul unei coloane de filtrare) şi statică (în funcţie de timpul de contact).

Prin metoda dinamică s-au folosit coloane de filtrare cu înălţimea de 300 mm şi cu diametrul de 15 mm.

Cantitatea de soluţie folosită pentru fiecare filtrare a fost de 15 ml, timpul filtrării variind de la 10, 15, 20 la 25 s. Rezultatele obţinute pot fi urmărite în figura 1.

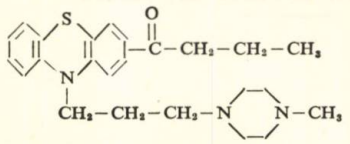
Urmărind valorile gradului de decontaminare se constată o creştere bruscă în primele 10 s pînă la 80—90%, după care creşterea valorilor continuă lent, ajungînd în cazul alumosilicaţilor BM şi ON la 88—95%.
Rezultatele slabe obţinute cu alumosilicatul I au determinat eliminarea lui.
Prin metoda statică sau de contact s-au efectuat determinări cu 5, 10 şi 15 g alumosilicaţi BM şi ON, timpul de contact variind între 15, 30, 45, 60 s şi 24, 48 şi 72 ore.
Valorile gradului de decontaminare sînt redate în figurile 2 şi 3.
Din analiza rezultatelor reies, printre altele, următoarele:
Puterea de decontaminare a alumosilicaţilor este invers proporţională cu conţinutul de CaO, MgO, K_2O şi Na_2O, fapt care apare la ambele metode.
Schimbul ionic este direct proporţional cu cantitatea de alumosilicat folosită şi cu timpul de contact; astfel, din figurile 2 şi 3 se poate constata că după 24 ore valoarea schimbului ionic, care este de 95%, ajunge după 48 şi 72 ore la 97%.
Folosirea alumosilicaţilor sub formă de praf nu dă randamente bune datorită proprietăţii lor de gonflare.
Eficacitatea granulelor de alumosilicat creşte atunci cînd sînt tratate termic la 400 şi 600°C.
O dată cu creşterea rezistenţei mecanice a granulelor creşte şi puterea lor de decontaminare.
Rezistenţa mare a acestor granule, care nu se fărîmiţează nici după ce au fost ţinute un timp în acid clorhidric, permite folosirea lor pentru decolorarea uleiurilor, produselor petroliere, ca suport de catalizatori etc. în industria chimică.
Datorită acestei proprietăţi, cît şi marii lor puteri de schimb, ionic ele sînt folosite în terapeutică, iar prin impregnarea lor cu medicamente marcate cu activitate redusă se poate efectua totodată studiul repartizării ionilor pe diferite organe în organismul viu.

1. Dejoughe, P. În: Ind. Chim. Belge., 21, nr. 8, aug. 1956, p. 789.
2. Lambrino, Vl., Tugui, I., Blidaru, P. şi Cristea, M. Radiotoxicologie. Editura I. M. F., Bucureşti, 1965,
3. Straub, P. C. şi colaboratorii. În: Conf. Genève, 1954, 8/P/311.
4. Ioanid, G., Mastacan, G. şi colaboratorii. În: Conf. Genève, 1958, 15/P/1315.
5. Lambrino, Vl., Popa, S. şi Tănăsescu, D. În: Rev. Chim. 9, nr. 5, mai 1958, p. 246.
6. Lambrino, Vl. Comptes rendus de l'Académie bulgare des sciences, 18, nr. 8, 1965, p. 751.
7. Lambrino, Vl. şi colaboratorii. În: Bul. Inst. Agr. 1965, p. 12.
8. Beirne, T., Grover, J. R. şi Rutcheon, J. H. În: AERE, 1955, CE/R, 1658.
9. Lambrino, Vl. În: Rev. Chim. nr. 3, 1957, p. 181.
10. Andre, R. şi Combrison, A. În: Thérapie, 12, nr. 5, mai, 1957, p. 779.
11. Coursage, J. În: Thérapie, 12, nr. 5, mai 1957, p. 685.
12. Seidler, H. şi colab. În: Kernengerg, R.D.G., 6, nr. 6, iun. 1963, p. 290.

L. Murea, M. Madgearu, E. Cuciureanu şi H. Beral:

Microdozarea amperometrică a produsului Randolectyl difosfat (butirilperazindifosfat)

Randolectyl este un medicament cu acţiune neuroleptică din clasa derivaţilor fenotiazinici, indicat în formele de psihoză schizofrenică (halucinaţii). Este produs al firmei Bayer A.G. care îl condiţionează sub formă de tablete a 2,5 mg şi 10 mg soluţie de 0,4% şi fiole a 0,5%.
Randolectylul $C_{24}H_{31}ON_3S$ (gr. mol. 409,6) are compoziţia 10-[3'- (1''-metil-4''-piperazinil)-propil]-2-(butiril)-phenotiazină şi următoarea formulă de structură:



Se prezintă sub forma unui lichid uleios, care formează cu acidul picric un picrat, cu punctul de topire 215—217°C, cu ajutorul căruia se identifică.
În tablete, produsul se găseşte sub formă de dimaleinat, $C_{24}H_{31}ON_3S.2C_4H_4O_4$ (gr. mol. 641,8), o pulbere cristalină, puţin solubilă în metanol, greu solubilă în apă şi practic insolubilă în eter şi cloroform, p.t. = 195°C.
În soluţie şi fiole se găseşte sub formă de difosfat $C_{24}H_{31}ON_3S.2H_3PO_4$ (gr. mol. 605,6), o pulbere galbenă cristalină, puţin solubilă în apă, greu solubilă în metanol şi practic insolubilă în eter şi cloroform, p.t. = 161—162°C.
Fişa producătorului prevede dozarea fotometrică la F.S. 380 mμ faţă de o substanţă de referinţă.
Întrucît în formele farmaceutice substanţa activă se găseşte în cantităţi mici, iar substanţa de referinţă nu este totdeauna la îndemînă, s-a propus stabilirea, pentru dozarea acestui produs, unei micrometode amperometrice cu doi electrozi indicatori.
Experimentările au fost făcute pe Randolectyl difosfat, substanţă pură preparată de firma « Bayer Leverkusen ». Ţinînd seamă de lucrările noastre anterioare, în care s-a constatat că condiţiile de titrare variază de la un derivat la altul, s-a urmărit titrarea, variind aciditatea mediului, tensiunea aplicată la electrozi şi ritmul de titrare.
S-a luat în lucru circa 1 mg substanţă, iar titrarea s-a făcut cu soluţie de sulfat de ceriu 0,001 *N*, preparată proaspăt prin diluarea unei soluţii mai concentrate cu acid sulfuric normal stabilind factorul la fiecare preparare.
La primele experimentări efectuate la 50 şi 100 mV, variind aciditatea de la 0,5 *n* pînă la 3 *n*, s-au obţinut curbe de forma din figura 1 care, neavînd o inflexiune netă, nu permiteau stabilirea punctului de echivalenţă.
Aciditatea mai mare sau mai mică nu influenţează forma curbei.
Menţinînd aciditatea constantă şi variind tensiunea de la 50 la 300 mV s-a observat că, la creşterea tensiunii, forma curbei se îmbunătăţeşte, iar la tensiunea de 300 mV curba prezintă o inflexiune netă la punctul de echivalenţă (fig. 2).
În aceste condiţii curbele se reproduc, şi de asemenea, şi rezultatele, obţinîndu-se, însă, o eroare sistematică în plus (2—3%).

Partea experimentală

Reactivii necesari

Acid sulfuric 20%.
Sulfat de ceriu 0,001 *N*.

Se cîntăreşte la balanţa analitică 0,01 g anhidridă arsenioasă chimic pură care se dizolvă în 10 ml soluţie normală de hidroxid de sodiu, încălzind uşor pe baia de apă; după răcire se completează cu apă la balon cotat de 100 ml. Din această soluţie se iau 5 ml într-un pahar Berzelius, se adaugă 25 ml apă, 35 ml acid sulfuric 20%, 2 ml soluţie bromură de potasiu 1%, două picături soluţie de acid osmic 1‰, se introduc electrozii de platină, se aplică tensiunea de 200 mV şi se titrează cu soluţia de sulfat de ceriu 0,001 *n*, notîndu-se variaţia de curent la 20 s după fiecare adăugare de soluţie titrată (0,2 ml).

Fig. 1

Aparatura folosită

Polarograf Heyrowscki.
Agitator electromagnetic.
Electrozi de platină.
Acumulatoare.

Tehnica de lucru

Se cîntăreşte la balanţa analitică circa 0,01 g substanţă şi se dizolvă în 100 ml apă la balon cotat. Se iau 10 ml din această soluţie într-un pahar de titrare, se adaugă 20 ml apă şi 35 ml acid sulfuric, se introduc electrozii de platină, se aplică tensiunea de 300 mV şi se titrează, sub continuă agitare, cu soluţie de sulfat de ceriu 0,001 *n*, adăugînd cîte 0,2 ml la intervale de 20 s, şi notînd de fiecare dată

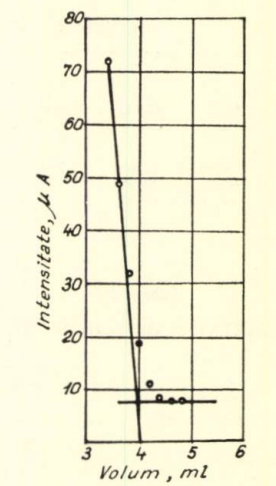


Fig. 2

variaţia de curent observată în funcţie de volumul de soluţie titrată adăugată. Punctul de echivalenţă se determină grafic notînd pe ordonată intensitatea curentului, iar pe abscisă volumul soluţiei titrate.
1 ml soluţie sulfat de ceriu 0,001 *n* corespunde la 0,0003028 g Randolectyl difosfat.

Discuţii

Ca şi la ceilalţi derivaţi fenotiazinici studiaţi, în timpul titrării se observă apariţia unei coloraţii, care la Randolectyl este galben-portocalie. Ea se intensifică pînă la un maxim, concomitent cu creşterea curentului, după care atît coloraţia cît şi intensitatea curentului scad, şi la punctul de echivalenţă intensitatea curentului devine constantă, iar coloraţia dispare, soluţia devenind incoloră.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA PRODUSULUI RANDOLECTYL DIFOSFAT

Nr. crt.	Cantitatea cîntărită	Cantitatea găsită, mg	Eroarea faţă de medie
1	0,01 g	10,26	−0,02
2	dizolvat la	10,27	−0,01
3	100 ml şi	10,25	−0,03
4	luat 10 ml	10,33	+0,05
5		10,20	−0,08 $A = 10,28 \pm 0,04$
6		10,20	−0,08
7		10,37	+0,09
8		10,34	+0,06

Determinările pentru stabilirea condiţiilor optime de titrare s-au făcut în condiţii diferite de aciditate şi de tensiune, constatîndu-se că aciditatea nu influenţează mult determinarea, în schimb tensiunea o influenţează. Determinarea se poate efectua în condiţii bune la 300 mV, la o aciditate de ~ 2 *n*, spre deosebire de alţi derivaţi fenotiazinici la care tensiunea optimă este 50—100 mV.
Cu privire la ritmul de titrare, s-a adoptat titrarea cu cîte 1 ml pînă la consumarea a circa 2/3 din volumul soluţiei titrate necesare, iar apoi cîte 0,2 ml la fiecare 20 s. Rezultatele arată o eroare sistematică în plus (2—3%).
Aplicarea acestei metode permite efectuarea unei titrări în 15 min, fiind specifică şi puţin laborioasă.

Concluzii

S-au studiat condiţiile de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori în microcantităţi şi s-a stabilit o micrometodă de determinare a produsului Randolectyl difosfat.

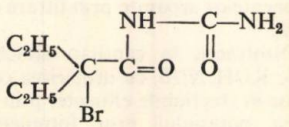
1. Fişa tehnică Bayer.
2. Beral, H., Murea, L., Madgearu, M., Cuciureanu, El. şi Wermescher, B. În: Pharm. Zentralhalle, 104, nr. 4, 1965, p. 231.
3. Beral, H., Murea, L., Madgearu, M. şi Cuciureanu, El. În: Acta Pharm. Jugoslav. 15, nr. 3, 1965, p. 77.
4. Beral, H., Wermescher, B., Murea, L. Cuciureanu, El. şi Madgearu, M. În: Rev. Chim., 16, nr. 2, 1965, p. 105.
5. Beral, H., Wermescher, B., Murea, L., Madgearu, M. şi Cuciureanu, El. În: Rev. Chim., 15, nr. 12, 1964, p. 764.
6. Murea, L., Beral, H., Cuciureanu, E. şi Madgearu, M. În: Rev. Chim. 16, nr. 11—12, 1965, p. 600.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

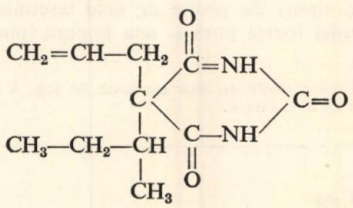
D. Popescu, V. Gamentzi şi M. Vaeni:

Dozarea bromdietilacetilcarbamidei şi a acidului alilmetilpropilbarbituric din produsul Profundol

Produsul Profundol conţine 0,175 g bromdietilacetilcarbamidă şi 0,075 g acid alilmetilpropilbarbituric pe comprimat, avînd o acţiune hipnotică prelungită.
Bromdietilacetilcarbamida $C_7H_{13}O_2N_2Br$ (gr. mol. = 237,11) este cunoscută sub denumirile: Carbromal, Tildin, Adalin, Planadalin, Bromadal, Uradal, Nictal [1, 2] şi au structura chimică:



Este o pulbere albă, cristalină, cu miros slab caracteristic, solubilă în apă fierbinte, alcool, cloroform şi eter. Se topeşte între 116 şi 119°C [1, 2, 3, 4, 5, 6].
Componenta acid-alilmetilpropilbarbiturică $C_{11}H_{16}N_2O_3$ (gr. mol. = 224,25) mai este denumită talbutal, butalbital, lotusate[2] şi are structura chimică:



Se prezintă ca o pulbere cristalină cu gust slab amar, solubilă în alcool, cloroform, eter, acetonă, acid acetic glacial [2].
Literatura prevede pentru bromdietilacetilcarbamidă dozarea argentimetrică a halogenului după prealabila lui mineralizare, în mai multe variante [1, 3, 4, 5, 6].
Pentru acidul alilmetilpropilbarbituric sînt indicate determinări cantitative, prin spectroscopie de difracţie în raze X, metode cromatografice, pe hîrtie în strat subţire şi pe coloană [10, 11, 13] şi metode volumetrice [12].
În urma experimentărilor efectuate s-a stabilit ca metodă de determinare cantitativă a componentelor produsului Profundol dozarea bromului din bromdietilacetilcarbamidă prin metoda Volhard după prealabila mineralizare a acestuia, iar pentru acidul alilmetilpropilbarbituric s-a elaborat o metodă de dozare în mediu anhidru.

Partea experimentală

Dozarea bromdietilacetilcarbamidei

Tehnica de lucru. După stabilirea greutăţii medii a unui comprimat se cîntăresc la balanţa analitică circa 0,40 g pulbere de comprimate într-un flacon de titrare a 250 ml, se adaugă 20 ml soluţie hidroxid de sodiu 15% şi se fierbe 15 min, la reflux. După răcire se diluează cu 30 ml apă, se neutralizează cu acid azotic 10%, adăugînd încă 5 ml acid. Se precipită halogenul cu un exces de azotat de argint (20 ml soluţie 0,1 *N*) şi se titrează excesul cu o soluţie de sulfocianură de amoniu 0,1 *N* (indicator alaunul feriamoniacal). 1 ml soluţie azotat de argint 0,1 *N* corespunde la 0,02371 g bromdietilacetilcarbamidă. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 1. Erorile nedepăşind ± 1,2% se încadrează în limitele admise pentru comprimate.

Tabela 1

DOZAREA BROMDIETILACETILCARBAMIDEI
Greutatea medie a unui comprimat = 0,36 g

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/compr.	Eroarea faţă de medie	Calculul statistic
1	0,1763	+0,0022	$M = 0,1741$
2	0,1752	+0,0011	$S_m = 0,0003319$
3	0,1729	−0,0012	$S = 0,001048$
4	0,1731	−0,0010	$\alpha = 0,95$
5	0,1739	−0,0002	$t = 2,26$
6	0,1740	−0,0001	$A = 0,1741 \pm 0,00075$
7	0,1734	−0,0007	
8	0,1735	−0,0006	
9	0,1742	+0,0001	
10	0,1748	+0,0007	

Dozarea acidului alilmetilpropilbarbituric

Reactivii necesari:

Metoxid de sodiu soluţie 0,1 *N*.
Metanol anhidru (*R*).
Albastru de timol soluţie alcoolică 0,3% (indicator).

Tehnica de lucru. Se cîntăresc la balanţa analitică circa 0,60 g pulbere de comprimate într-un flacon de titrare a 250 ml şi, după adăugarea a 50 ml metanol, se agită 5 min. Se titrează cu metoxidul de sodiu în prezenţa indicatorului, de la galben la verde. În paralel se efectuează o probă-martor.
1 ml soluţie metoxid de sodiu 0,1 *N* corespunde la 0,0224 g acid alilmetilpropilbarbituric. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 2. Erorile nu depăşesc ± 1,87%, încadrîndu-se în limitele prevăzute pentru comprimate.

Discuţii

Pentru elaborarea metodei de dozare a acidului alilmetilpropilbarbituric s-a avut în vedere caracterul acid al substanţei.

Tabela 2

DOZAREA ACIDULUI ALILMETILPROPIL-BARBITURIC

Greutatea medie a unui comprimat = 0,36 kg

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/compr.	Eroarea față de medie	Calculul statistic
1	0,0745	−0,0004	M = 0,0749
2	0,0756	+0,0007	S_m = 0,000273
3	0,0735	−0,0014	S = 0,000865
4	0,0763	+0,0014	α = 0,95
5	0,0759	+0,0010	t = 2,26
6	0,0739	−0,0010	A = 0,749
			± 0,000617
7	0,0756	+0,0007	
8	0,0742	−0,0007	
9	0,0755	+0,0006	
10	0,0740	−0,0009	

Aciditatea acestui derivat barbituric bisubstituit în poziția 5 provine din enolizarea în poziția 4 sau 6 [14], substanța comportîndu-se ca un acid monobazic, a cărui aciditate a fost pusă mai bine în evidență în mediul anhidru. Determinările au fost efectuate direct pe pulberea de comprimate.

Concluzii

S-a stabilit o metodologie de control cantitativă pentru produsul Profundol comprimate, elaborîndu-se pentru acidul alilmetilpropilbarbituric un procedeu de dozare în mediu anhidru, cealaltă componentă bromdietilacetilcarbamida fiind dozată după metoda Volhard, după o prealabilă mineralizare a halogenului. Erorile obținute nu depășesc erorile admise pentru comprimate. Metoda este aplicabilă în orice laborator de control.

1. * * * Farmacopeea sovietică, ed. a IX-a, 1961, p. 106.
2. * * * Index Merck 1960, p. 214, 1 009.
3. * * * D.A.B. ed. a VI-a, 1961, p. 19.
4. * * * Farmacopea Helvetica, ed. a V-a, 1941, p. 177.
5. * * * Farmacopeea britanică, 1953, p. 137.
6. * * * Farmacopeea ungară, ed. a V-a, II, 1954, p. 138.
7. Negwer, M. Organisch Chemische Arzneimittel und ihre Synonyma, 1961, p. 44.
8. Lebeau, P. și Janot, M. M. În: Chim. farm., **III**, 1955–1956, p. 1 561–1 586, 1 587.
9. Roy, I., Giodret, M. și Bregere, C. În: Bull. Soc. Pharm., Bordeaux, **103**, 1964, p. 3, 8.
10. Gupta, R. C. și Kffoeld, I. În: Nature, **198**, 1963, p. 384.
11. Turi, P. În: J. Pharm. Sci, **53**, nr. 4, 1964, p. 369–372.
12. Rine, M. și Schuster, G. În: Deutsche Apotheker Ztg., **100**, 1960, p. 842–845.
13. Sahh, M. și Oesch, M. În: J. Chromatog., **14**, nr. 3, 1964, p. 526–529.
14. Grignard, V. Tratat de chimie organică, XX, 1936, Masson, Paris, p. 1 276.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice

B. Calmanovici: **Determinarea unor impurități în acidul tereftalic**

Puritatea acidului tereftalic prezintă importanță pentru calitățile ulterioare ale polimerilor, în a căror compoziție intră ca sare de potasiu a esterului său dimetilic. O indicație de literatură [1] descrie o metodă de punere în evidență (separare și determinare) a trei impurități din acidul tereftalic, și anume: acidul trimesic, acidul *p*-toluic și acidul 4-hidroximetilbenzoic. Metoda folosește o separare cromatografică pe suport de schimbători de ioni.

Condiții de lucru descrise

1. Schimbător Amberlit C G 45, de granulație 0,075—0,15 mm.

2. Dimensiunile coloanei: diametru 8 mm, lungime 17,5 cm.

3. Cantități acid tereftalic de alimentat pentru o separare: 30 mg.

4. Agenți de eluție: NaCl 0,1—0,5 *N* în soluție CH_3OH 30—70%, fracțiuni între 50 și 250 ml.

5. Ordinea de apariție a acizilor: acidul 4-hidroximetilbenzoic, acidul *p*-toluic, acidul tereftalic, acidul trimesic.

Nu se specifică forma sub care este introdusă proba în coloana de schimbător. Pentru determinările noastre ne-am folosit de două moduri de introducere a probelor în coloană, și anume:

— Dizolvarea în dimetilformamidă, cu urmărirea în fracțiunile efluente a componentelor separate prin titrare coulometrică.

— Dizolvarea în cantități stoichiometrice de KOH *N*/10, cu urmărirea componentelor în fracțiunile efluente, prin determinarea potasiului prin fotometrie în flacără*. S-a verificat faptul că metoda permite determinarea corectă a cantităților mici de potasiu, de ordinul de mărime care ne interesează, în prezența cantităților foarte mari de sodiu (tabela 1).

Deoarece analizele coulometrice nu au corespuns prin rezultate greu interpretabile, în cele ce urmează ne vom ocupa de probe transformate în săruri de potasiu. În rest toate condițiile de lucru citate în literatură au fost respectate.

Determinările s-au efectuat asupra a două tipuri de probe de acid tereftalic: o probă foarte pură și una impură (purități determinate prin alte metode)*. Pentru toate determinările, ordinea de introducere a agenților de eluție a fost:

1) NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 30%
2) NaCl 0,1 *N* în CH_3OH 50%
3) NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 50%
4) NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 70%

* Determinările au fost efectuate de ing. Valentina Glück.

Tabela 1

Nr. crt.	K cîntărit în prezența NaCl 0,5 *N*, mg	K determinat prin fotometrie în flacără, mg
1	0,05	0,06
2	0,1	0,11
3	0,2	0,24

Tabela 2

Nr. fracț.	Cantitate agent de eluție, ml	Agent de eluție
1	250	NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 30%
1′	35	NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 30%
2	250	NaCl 0,1 *N* în CH_3OH 50%
2′	62	NaCl 0,1 *N* în CH_3OH 50%
3	217	NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 50%
3′	21	NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 50%
4	100	NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 70%

Determinări privind proba pură

Figura 1 prezintă cromatogramele de eluție pentru proba de acid tereftalic pură și pentru aceeași probă, la care s-a adăugat 2,7% acid *p*-toluic. Fiecare din fracțiunile însemnate în abscisă (1—4) reprezintă unul din cei patru agenți de eluție în ordinea descrisă.

Se constată imediat ordinea aparției componentelor la ieșirea din coloană, care contrazice ordinea indicată de autorii japonezi [1].

* Probele ne-au fost puse la dispoziție de secția fibre — ICECHIM.

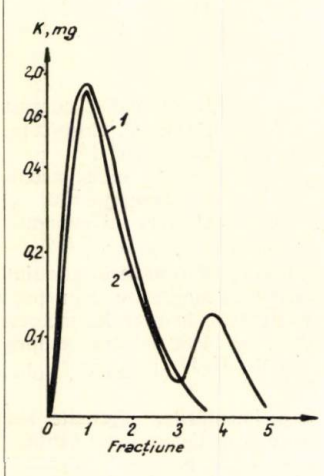


Fig. 1. Cromatograme de eluție, probă pură (cromatogramele au fost calculate prin raportare la fracțiunea cea mai mică):
1 — proba de acid tereftalic pură; *2* — proba de acid tereftalic pură cu adaos.

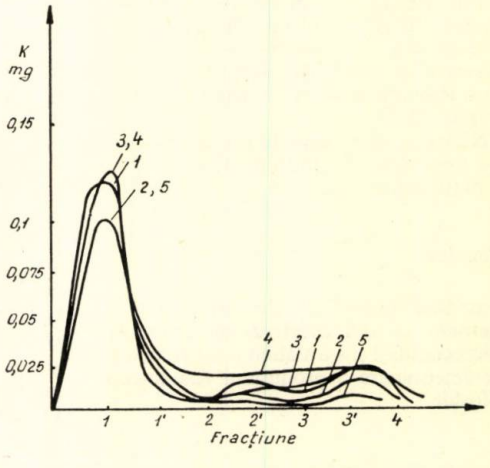


Fig. 2. Cromatograme de eluție, probă impură (cromatogramele au fost calculate prin raportare la fracțiunea cea mai mică):
1, 2 — probă de acid tereftalic impură; *3, 4, 5* — probă de acid tereftalic impură cu adaos.

Determinări privind proba impură

Figura 2 descrie cromatogramele de eluţie privind proba de acid tereftalic impură. Curbele *1* şi *2* reprezintă două determinări identice repetate, iar curbele *3*, *4*, *5*, probe cu adaosuri variabile — între 1 şi 20% — de acid *p*-toluic. Pentru o mai mare precizie în constatarea vîrfurilor s-au folosit cantităţi mai mari de agenţi de eluţie decît cele citate în literatura de specialitate. Pentru fiecare eluant (cu excepţia ultimului) s-au izolat cîte două fracţiuni, conform tabelei 2.

Se constată din nou că acidul tereftalic apare în prima fracţiune, ca şi în cazul anterior, şi acidul *p*-toluic în ultima.

În ceea ce priveşte mărimea fracţiunii în care apare acidul *p*-toluic, ea nu corespunde procentului de impuritate introdus în probă.

După cum rezultă din figura 2, proba impură mai prezintă un vîrf care a fost greu de identificat, ca urmare a lipsei probelor-etalon şi a faptului că indicaţiile din literatură nu corespund.

În concluzie, metoda descrisă în literatura de specialitate [1] nu poate servi decît pentru o stabilire calitativă a unor impurităţi în acidul tereftalic, cu condiţia ca fracţiunile eluate să fie verificate prin etaloane.

Se poate afirma că acidul tereftalic este spălat primul de pe coloană cu NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 30%, iar acidul *p*-toluic ultimul, cu NaCl 0,5 *N* în CH_3OH 70%. Aceste date sînt diferite de cele descrise în literatura de specialitate.

1. Wataru, F. În: Jap. Analyst, **11**, nr. 4, 1962, p. 437.
2. Blasius, Ew. Chrom. u. Ionenaustausch, F. Enke, Verlag, Stuttgart, 1958.
3. Darfner, L. Ionenaustausch Chromatographie, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
4. Samuelson, O. Ion Exchange in Analitical Chemistry, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1953.

B R E V E T E

Procedeu de preparare a fosforamiddiclorurilor *N,N*-disubstituite

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43254
Titular: Ministerul Industriei Chimice

Autori: Th. Panaitescu, I. Costov, I. P. Ambru, şi Z. Dumitrescu

Data înregistrării: 18.03.1964
Data publicării: 04.10.1965
Cl.: 12, p. 5

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere din clorhidraţii aminelor disubstituite a fosforamiddiclorurilor *N, N*-disubstituite cu radicali alchil, cicloalchil, nesubstituiţi, sau substituiţi cu radicali aromatici sau cu atomi de halogeni, de preferinţă în poziţia β. Aceste produse se folosesc ca intermediari la prepararea unor substanţe anticanceroase.

Invenţia este superioară procedeelor cunoscute, prin aceea că foloseşte în locul oxiclorurii de fosfor pure oxiclorura de fosfor cu un adaos de 0,07—1,2% apă sau de 0,15—2,5% acid fosforic, realizînd un randament şi o conversie mult mărite faţă de cele obţinute pînă în prezent.

Aplicarea procedeului conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţine o creştere a randamentului, pînă la 94%, faţă de 81% realizat după procedeele cunoscute;

— se măreşte gradul de utilizare al aparaturii prin realizarea unei conversii de 100%, faţă de 50—60%, în cazul procedeelor cunoscute;

— se scurtează timpul de reacţie.

Procedeu de obţinere a bicarbonatului de aminoguanidină

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43254
Titular: Ministerul Industriei Chimice

Autori: A. Spiliadis, M. Hilsenrath şi G. Molău

Data înregistrării: 01.02.1964
Data publicării: 04.10.1965
Cl.: 12 0, 17/04

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a bicarbonatului de aminoguanidină — materie primă pentru prepararea 3-amino-1,2,4-triazolului, intermediar al unor coloranţi pentru fibre sintetice şi alte fibre — prin condensarea unei soluţii apoase de 3,5 — 4,5% cianimidă liberă cu sulfat acid de hidrazină, într-un raport molar de 1,35 : 1, în prezenţa acidului boric drept substanţă-tampon pentru menţinerea permanentă a *p*H-ului 7,2—7,3. *p*H-ul este folosit în proporţie de circa 1 : 3 faţă de sulfatul acid de hidrazină la 100°C, timp de 30—60 min, urmată de operaţiile curente de filtrare pentru separarea sărurilor anorganice şi precipitarea cu $NaHCO_3$ a bicarbonatului de aminoguanidină din soluţia obţinută.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se reduce la minimum procentul de cianamidă liberă şi aminoguanidină degradată;

— se realizează un randament maxim de 95% faţă de sulfatul acid de hidrazină introdus în reacţie;

— se reduce timpul de reacţie la 30—60 min şi se realizează o conversie maximă de 94—95%.

Cronică

Conferință Euchem

Conferința Euchem « Chimia sărurilor topite » a avut loc între 10 și 13 mai 1966, la Ulvik (Norvegia).
În program au fost cuprinse următoarele teme:

1. Proprietățile termodinamice ale topiturilor de săruri (în legătură cu modele de structură, echilibre în topituri de săruri).

2. Proprietățile de difuziune și transport.

3. Spectroscopie și radiații Roentgen.

4. Chimia aplicată a topiturilor de săruri (electrometalurgie, chimia zgurelor și sticlelor, aplicarea de reacții).

Al II-lea simpozion „Obținerea apei dulci din apă de mare"

Al II-lea simpozion european referitor la obținerea apei dulci din apă de mare va avea loc la Atena, între 17 și 22 mai 1967, și va fi organizat de grupa de lucru « Obținerea apei dulci din apă de mare » fondată de Federația europeană de inginerie chimică cu sprijinul Uniunii chimiștilor greci și al Camerei tehnice din Grecia — secția inginerilor chimiști.
Lucrările simpozionului se vor desfășura pe cinci secții:

I. Procedee de evaporare, formarea și prevenirea depunerilor de piatră, coroziune, utilizarea energiei nucleare.

II. Procedee utilizînd membrane, electrodializă, osmoza inversă și tehnică de schimbători de ioni.

III. Procedee de congelare și procedee cu hidrați.

IV. Distilarea solară și procedee de umidificare.

V. Aspecte economice ale procedeelor.

Al IV-lea Congres al Federației europene de inginerie chimică

Cu ocazia Expoziției internaționale de tehnică chimică și petrolieră, la Londra a avut loc, între 15 și 24 iunie 1966, al IV-lea Congres al Federației europene de inginerie chimică.
Tema acestui congres a fost «Interacțiunea tehnologiei și economiei în instalații industriale».
Programul tehnic a cuprins șase simpozioane, care au fost consacrate următoarelor teme:

I. Dezvoltarea și evaluarea unor procedee

1. Alegerea proiectelor pentru un studiu preliminar al dezvoltării procedeului.

2. Motive industriale pentru dezvoltări: influența tendințelor pieței, a prețurilor de materii prime, a mărimii instalației etc. asupra dezvoltării procedeului.

3. Proiectarea și transmiterea informațiilor de către inginerii chimiști serviciilor tehnice și economice.

4. Tehnici ale procesului care duc la îmbunătățiri economice. Discutarea diferitelor tehnici noi.

5. Evaluarea unui proiect: planificarea, evaluarea economică, stabilirea termenilor, mărimea și amplasarea instalațiilor.

6. Factori economici cu privire la planificarea generală a proiectului.

II. Reducerea investițiilor în faza de proiectare

1. Optimizarea bilanțurilor de substanță și de căldură și dezvoltarea fluxurilor prin folosirea studiului metodei și mașinilor de calculat.

2. Alegerea economică a amplasărilor instalațiilor, incluzînd cheltuielile de transport pentru materii prime și produse finite, disponibilitatea serviciilor auxiliare, ca, de exemplu, aburul și electricitatea, precum și de mînă de lucru.

3. Studiul economic al amplasării și dispoziției instalației. Planificarea unor posibilități de extinderi ulterioare. Luarea în considerație a unor factori, ca: servicii de combatere a incendiilor, de securitate, de combatere a zgomotului și condiții de exploatare a instalației.

4. Lucrări cu privire la proiectarea economică și prescripții cu privire la:

a) conducte;

b) rezervoare sub presiune și rezervoare de depozitare.

Se pune accent pe anumiți factori, ca: influența normelor naționale și internaționale, influența normelor unor întreprinderi, influența normării asupra echipamentului fabricilor, efectul investițiilor asupra cheltuielilor de fabricație, limitele de siguranță la echipamentul instalației, cum ar fi capacitatea de rezervă.

5. Studiul economic al cheltuielilor pentru proiectarea instalației.

III. Controlul cheltuielilor pentru proiecte

1. Evaluarea cheltuielilor pentru optimizarea alocației fondurilor de investiții pentru controlul ulterior al cheltuielilor proiectului.

2. Prepararea materialului pentru diagramele de planificare PERT (Project Evaluation Review Technique) și CPM (Critical Path Method), inclusiv alocația fondurilor, urmată de înregistrarea și controlul cheltuielilor pentru toate rubricile pe baza programului pentru micșorarea cheltuielilor de execuție. De asemenea, sînt arătate alte procedee simplificate de control pe bază de diagrame.

3. Influența reciprocă și asupra investițiilor a următoarelor măsuri:

a) timpul pentru efectuarea completă a proiectului;

b) investiții în etape în vederea accelerării unei părți din producția globală;

c) rapiditatea executării pentru atingerea producției totale;

d) previziuni pentru piață.

4. Analiza economică a diferitelor variante.

a) varietatea de aranjamente contractuale între cel ce investește și cel ce contractează, respectiv între secțiile investitorului, dacă proiectul este executat în antrepriză proprie;

b) motive și împrejurări concludente pentru alegerea diferitelor posibilități. Cheltuielile legate de controlul și gestiunea instalației în toate aceste cazuri posibile; volumul acestei gestiuni și justificarea rentabilității operației;

c) diferențe ce rezultă, după cum este cazul: întreprinderi mai mari sau mai mici și țări mai mult sau mai puțin dezvoltate.

5. Controlul financiar al cheltuielilor legate de termenele de plăți pentru materialul livrat și lucrul efectuat și metode pentru finanțarea acestor cheltuieli.

IV. Investiții în funcție de performanța instalațiilor folosite în operații unitare

Lucrările simpozionului se referă la tehnicile și aparaturile necesare pentru realizarea unei « operații fundamentale », cum sînt cele introduse în instalațiile de fabricare a produselor chimice. Au fost prevăzute mai ales acele domenii care prezintă interes pentru inginerul chimist tehnolog și unde alegerea atentă a aparaturii exercită o deosebită influență asupra rezultatelor economice, ca, de exemplu: uscarea termică și mecanică, schimbul termic, comprimarea gazelor, amestecarea materialelor plastice, sfărîmarea, separarea etc.
În fiecare lucrare s-a scos în evidență comparația între cheltuielile de investiție și de

exploatare şi eficacitatea diferitelor aparate şi procedee utilizate.
În general au fost abordate toate problemele care interesează inginerii proiectanţi.

V. Controlul şi îmbunătăţirea instalaţiilor în funcţiune

Se arată că rentabilitatea instalaţiilor pentru fabricarea produselor chimice şi petroliere este susceptibilă de modificări, în funcţie de progresul tehnologic şi situaţia pieţei. Industria caută să atingă un profit maxim în instalaţiile existente, adaptîndu-le la aceste modificări. Se insistă asupra mijloacelor care permit să se facă faţă şi să se rezolve aceste diferite probleme.

a. Controlul cheltuielilor. Un sistem adecvat de control al cheltuielilor este esenţial pentru realizarea îmbunătăţirilor. De aceea, în lucrările simpozionului se arată posibilităţile pentru stabilirea cheltuielilor şi a rentabilităţii instalaţiilor, norme atinse şi care pot fi atinse, controlul abaterilor şi influenţa introducerii mîinii de lucru asupra micşorării cheltuielilor.

b. Metode simple de îmbunătăţire. Ridicarea randamentelor, micşorarea cheltuielilor pentru personal, consum de curent electric, pentru servicii auxiliare, precum şi de întreţinere. Cu ajutorul unor metode de analiză se pot stabili timpii morţi. De asemenea sînt menţionate metode pentru înlăturarea gîtuirilor de fabricaţie şi ridicarea conversiilor etc.

c. Organizarea şi controlul lucrului realizat pentru mărirea producţiei. Rolul cercetării şi studii pentru punerea la punct şi supravegherea producţiei, controlul bugetar şi controlul statistic şi cu maşini de calculat. Introducerea de specialişti pentru aceste lucrări.

d. Cheltuielile de întreţinere. Organizarea şi metodele adoptate de către serviciile de întreţinere din industrie în vederea realizării de economii de cheltuieli de exploatare.

VI. Progrese în transportul şi depozitarea materiilor prime şi a produselor finite

Lucrările prezentate se referă la următoarele trei teme:

a. Transportul materialelor solide şi lichide cu recipiente rutiere şi feroviare, cu vapoare, precum şi pe conducte. Progrese în construcţia vehiculelor, vapoarelor şi conductelor.

b. Noi progrese în construcţia vapoarelor-cisternă pentru lichide şi gaze lichefiate.
Importanţa crescîndă a antreprizelor de vapoare-cisternă.
Noi progrese privind construcţiile depozitelor şi echipamentelor pentru mînuirea materialelor solide.
Condiţionarea cu aer a depozitelor.

c. Automatizarea în industria produselor petroliere. Folosirea metodelor matematice pentru rezolvarea problemelor de distribuţie şi stocare. Noi progrese în domeniul ambalajelor.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Un cuptor cu bandă căzătoare — o tehnică pentru încălzirea materialelor granulate. Sînt descrise încercările efectuate cu două cuptoare verticale, alcătuite din mai multe compartimente, în care se pot calcina materiale granulate. Metoda pare a fi mai economică decît calcinarea într-un cuptor rotativ. Valorile preliminare obţinute pentru unii parametrii, ca de exemplu pentru transferul termic, în cazul materialelor granulate studiate (gips, bicarbonat de sodiu etc.), sînt corespunzătoare, justificînd continuarea studiului în acest domeniu.

A d a m s k i, T. Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 2, febr. 1966, p. 118—120.

Influenţa debitului de aer şi a grosimii filmului asupra comportării la filtrare. A fost studiată comportarea unor materiale filtrante la debite diferite de aer şi la grosimi diferite de film. În toate cazurile de filtrare s-a observat un maxim de permeabilitate la anumite viteze de curgere; poziţia acestui maxim depinde de diametrul fibrei, respectiv al granulei materialului filtrant.
Au fost stabilite relaţii empirice pentru calcularea filtrelor.

H a u p t, H. Chem. Techn. (Berlin), **18**, nr. 2, febr. 1966, p. 99—101.

Eficacitatea agenţilor de uscare la deshidratarea dizolvanţilor organici. Există puţine date cantitative în ceea ce priveşte proprietăţile deshidratante ale agenţilor de uscare folosiţi uzual pentru substanţe chimice, cum ar fi clorura de calciu, sulfatul de calciu, sitele moleculare, sulfatul de magneziu sau sulfatul de sodiu. Aceasta se datoreşte, probabil, faptului că determinarea urmelor de apă cu metoda Fischer este laborioasă şi necesită volume mari de probe pentru analiză.
Folosindu-se de metoda spectrală (absorbţia în IR apropiat), care permite o determinare simplă şi exactă a unor cantităţi mici de apă în substanţe organice, ca alcooli, amine, eteri, esteri, hidrazine, cetone, uleiuri lubrifiante, s-au determinat atît capacitatea de absorbţie pentru apă a agenţilor amintiţi, cît şi viteza cu care aceasta este absorbită din diferiţi dizolvanţi. Rezultatele obţinute arată, între altele, că $CaCl_2$, $CaSO_4$ şi sitele moleculare (tip 4A) reprezintă agenţi de uscare cu o capacitate şi viteză mare de absorbţie pentru dizolvanţii cercetaţi (benzen, eterul dietilic şi acetatul de etil), pe cînd sulfatul de magneziu sau cel de sodiu sînt agenţi de deshidratare lenţi şi cu o capacitate mică de absorbţie.
Dintre cei trei dizolvanţi utilizaţi, eterul etilic a putut fi uscat cu viteza cea mai mare.

P e a r s o n, B. D. şi O l l e r e n s h a w, I. E. Chem. Ind. (London), nr. 9, febr. 1966, p. 370.

Spălarea şi concentrarea suspensiilor de pigmenţi în strat fluidizat. Se redau rezultatele şi se descrie aparatura folosită la spălarea şi concentrarea unor suspensii de pigmenţi anorganici, ca, de exemplu, oxidul galben de fier, oxidul negru de fier, galbenul de crom, albastrul de Paris, sulfatul de bariu etc. Metoda folosită şi experimentată pe scară de laborator, semiindustrială şi industrială se caracterizează printr-un consum redus de apă de spălare (30 l/kg) şi o pierdere foarte mică de pigment (0,02%). Viteza de alimentare cu apă a coloanei de spălare în care are loc fluidizarea granulelor de pigment (diametrul lor este de ordinul cîtorva

microni) variază între 0,01 şi 0,5 cm/s, în raport cu diametrul coloanei. Aceasta este de 70 mm în cazul instalaţiei din sticlă de laborator, de 250 mm în cazul coloanei metalice semiindustriale şi de 1 275 mm în cazul celei industriale. Pentru mărirea eficacităţii coloanei de spălare, aceasta este prevăzută cu o serie de talere perforate. Alimentarea coloanei cu suspensia de pigment se face de sus în jos, dintr-un rezervor în formă de pîlnie prevăzut cu un agitator şi cu un ventil de deschidere automată, în contracurent cu apa de spălare. În stratul fluidizat are loc o aglomerare temporară a granulelor de pigment, ceea ce uşurează depunerea acestora şi face posibil mărirea vitezei de alimentare a coloanei cu apă şi, implicit, a productivităţii instalaţiei.

Polinski, K. J. Prikl. Him., 39, nr. 1, ian. 1966, p. 225–227.

Distilarea cu vapori de apă prin schimbători de ioni. S-a construit un aparat pentru separarea substanţelor care distilă împreună cu vaporii de apă şi care se pot reţine pe schimbătorii de ioni existenţi într-o coloană aşezată între refrigerent şi vasul de distilare. Eficacitatea aparatului a fost confirmată prin mai multe experimentări, ca, de exemplu, determinarea fluorului în fluosilicat de sodiu şi fluofosfat de calciu, a anilinei în nitrobenzen.

Metoda propusă se poate aplica pentru volume oricît de mari de soluţie, în vederea separării substanţei antrenate într-un volum redus de soluţie, obţinut prin eluarea schimbătorilor de ioni din coloană.

Lakota, V. Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 2, febr. 1966, p. 78–82.

Nucleaţia cu transfer de căldură la fierbere. După ce se prezintă pe scurt echilibrul termodinamic la o interfaţă curbată, sînt discutate trei condiţii idealizate pentru nucleaţie: nucleaţia omogenă în lichide pure încălzite prin radiaţie, nucleaţia eterogenă în lichide cu materiale submicroscopice în suspensie; nucleaţia pe un perete avînd crăpături şi cavităţi care conţin gaze sau vapori. Se ajunge la concluzia că pentru nucleaţia pe suprafeţe încălzite teoriile nucleaţiei omogene nu par a fi aplicabile; mai posibilă este teoria nucleaţiei la cavităţile existente pe o suprafaţă încălzită.

Rohsenow, W. M. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 58, nr. 1, ian. 1966, p. 40–47.

Algoritmarea calculelor de eficacitate economică a maşinilor şi aparatelor pentru industria chimică. S-au elaborat metode de algoritmare şi programare a calculelor de eficacitate economică a maşinilor şi aparatelor pentru industria chimică de tipul celor hidromecanice, schimbătoare de căldură şi de masă etc. Informaţia prelucrată în calculatoarele electronice priveşte două aspecte: condiţiile exterioare de folosire a utilajului (parametrii funcţionali, caracteristicile materiilor prime, consumurile energetice etc.) şi informaţiile asupra utilajului ca atare (capacitate, durată de funcţionare, gabarit, grad de automatizare etc.). Se exemplifică calculul eficacităţii economice al unui uscător cu funcţionare continuă.

Saenko, V. G. şi Bregman, L. P. Him. i Neft. Maşinostr., nr. 2, febr. 1966, p. 17–19.

Pompa cu inel lichid ca reactor chimic

Gianetto, A. şi Saracco, G. B. Ing. Chim. Ital., 2, nr. 1, ian. – febr. 1966, p. 10–18.

Rezultatele cercetărilor din domeniul metodelor pentru calcularea unor coloane de extracţie

Ziolkowski, Z. Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 2, febr. 1966, p. 82–92.

CHIMIE FIZICĂ

Funcţia de aciditate a soluţiilor apoase de acid sulfuric. Se măsoară funcţia de aciditate a sistemului apă—acid sulfuric la 25°C. Pentru indicatorii 6-brom-2,4-dinitroanilină şi2, 4-diclor-6-nitroanilină, raportul $C_B/C_{BH}+$ depinde de lungimea de undă la care se face măsurarea. Valoarea $C_B/C_{BH}+$ pentru aceşti indicatori se obţine prin măsurarea suprafeţei formate de contururile curbei la absorbţia maximă, în domeniul lungimilor de undă mari.

Riabova, R. S., Medweţkaia, I. M. şi Vînnik, M. I. J. Fiz. Him., 40, nr. 2, febr. 1966, p. 339–345.

Entalpia şi starea de echilibru a lichidelor şi vaporilor în amestecuri de mai multe substanţe. Pe baza entalpiei libere şi a ecuaţiei fundamentale a lui Gibbs se pot stabili relaţii pentru entalpia şi starea de echilibru lichid/vapori a unor amestecuri reale de mai multe componente. În modul acesta reies şi abaterile faţă de comportarea soluţiilor ideale şi a gazelor ideale. Entalpia şi coeficientul de echilibru pot fi indicaţi explicit în funcţie de presiune, temperatură şi compoziţia amestecurilor. Expresiile pentru coeficienţii reali şi de echilibru sînt date sub formă de integrale; acestea au fost rezolvate pentru cazul unui amestec de trei componente ce se găseşte sub o presiune de 43 kg/cm².

Ca aplicaţie s-a dat calculul pentru amestecul ternar etan/acetilenă/etilenă, care, în fază lichidă şi în fază vapori, manifestă abateri de la comportarea ideală. Pentru realizarea unor abateri cît mai mari, calculele au fost efectuate la presiunea totală de 43 kg/cm² şi temperaturi între 4 şi 16°C, cînd temperatura critică a etilenei (9,5°C) este depăşită. Rezultă o bună concordanţă cu valorile măsurate.

Kaske, G. Chem. Ing. Tech., 38, nr. 2, febr. 1966, p. 118–127.

Adsorbţia sulfurii de cadmiu din hidroxizi la limita de separare a fazelor lichid – gaz. Extracţia în spumă prezintă o deosebită importanţă în tehnologia separării substanţelor din soluţii foarte diluate.

S-a studiat adsorbţia sulfurii de cadmiu din hidrosolii acesteia în funcţie de conţinutul de gelatină, de *p*H-ul hidrosolului, de viteza de trecere a aerului şi timpului de retenţie a bulei în sol. S-a constatat că variaţia vitezei de trecere a aerului nu influenţează adsorbţia sulfurii de cadmiu, deoarece la orice viteză bula se menţine în sol un timp constant.

Valorile obţinute reprezintă adsorbţia într-un anumit timp de menţinere a bulei în sol, insuficient pentru saturarea la echilibru a suprafeţei bulei cu particulele coloidale de sulfură de cadmiu.

Krasnova, G. S. şi Mokruşin, G. G. Kolloidn. J., 28, nr. 1 ian. – febr. 1966, p. 70–75.

Presiunile de vapori şi constantele critice ale hexafluor-, pentafluor-, clorpentafluor- şi brompentafluorbenzenilor. Pentru substanţele de mai sus se dau ecuaţiile Antoine şi valorile măsurate ale presiunilor de vapori peste 1 at. Temperaturile critice şi presiunile critice determinate pentru primele trei substanţe sînt discutate în termenii corecţiei cu factorul acentric al lui Pitzer.

Evans, F. D., Tiley, P. F. J. Chem. Soc., B, ian. 1966, p. 134–136.

Relaţia între unele caracteristici spectrale şi reactivitatea compuşilor aromatici. II. Benzeni *p*-amino- şi *p*-bromsubstituiţi. Benzeni monosubstituiţi. Se măsoară coeficienţii intensităţii benzilor vibraţiei antisimetrice a nucleului benzenic în spectrele de dispersie combinată ale benzenului monosubstituit şi *p*-amino- şi *p*-bromsubstituit şi se corelează cu factorii Hammett. Aceste mărimi depind de caracterul donor sau acceptor al substituenţilor. În condiţiile date, halogenii pot fi acceptori de electroni.

Babovici, I. S. Optika Spektr., 20, nr. 2, febr. 1966, p. 252–257.

Proprietăţi termodinamice ale nehidrocarburilor. I. Proprietăţile termodinamice ale amoniacului. Se prezintă datele termodinamice fundamentale în intervalul $-20 \ldots +600$°C şi 10–10 000 psis ale amoniacului, proprietăţi critice, tensiuni de vapori, volume specifice, entalpii, entropii şi coeficienţi de fugacitate pentru lichidul saturat, vapori saturaţi şi vapori supraîncălziţi. Se prezintă de asemenea diagrama Mollier pentru amoniac.

Canjar, L. N., Pollock, E. K., O'Brien, D. E. şi Mannin, F. S. Petrol Refiner, 45, nr. 1, ian. 1966, p. 135–138.

Proprietăţi termodinamice ale nehidrocarburilor. II. Proprietăţi termodinamice ale bioxidului de carbon.

Canjar, L. N., Pollock, E. K., Cadman, T. W., Lee, W. E. şi Manning, F. S. Petr. Refiner, 45, nr. 1, ian. 1966, p. 139–142.

Cercetări noi asupra cineticii creşterii cristalelor

Heyer, H. Angew. Chem., 77, nr. 2, ian. 1966, p. 130–140.

CATALIZĂ

Asupra mecanismului de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică. S-a putut demonstra că oxidînd *o*-xilenul în fază gazoasă cu aer, în prezenţa unor catalizatori pe bază de pentaoxid de vanadiu, rezultă ca produse intermediare: alcool *o*-metilbenzilic, aldehidă *o*-toluică, acid *o*-toluic, ftalidă, produsul final de oxidare fiind anhidrida ftalică. Pentru lămurirea mecanismului de oxidare a *o*-xilenului la anhidrida ftalică a fost studiată oxidarea acestor produse intermediare de reacţie la valori ale parametrilor catalizei cuprinse în limitele: timp de contact 0,2—0,5 s, temperatura catalizei 380—500°C, raport molar aer/substrat 100—200. Randamentele de conversie realizate sînt foarte ridicate (85—95% stoichiometric).
Se dă o schemă generală a reacţiilor care au loc în timpul oxidării catalitice a *o*-xilenului la anhidridă ftalică şi se explică de ce, în anumite condiţii de reacţie (timp de contact 0,07—0,1 s, raport în greutate aer/hidrocarbură 20—30, temperatura catalizei 490—520°C) randamentul conversiei hidrocarburii în anhidridă se menţine scăzut (63—65%).

Bernardini, F. şi Ramacci, M. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 1, ian. 1966, p. 9—17.

Influenţa amestecului de reacţie asupra catalizatorului de cupru la oxidarea propenei. Procesul de oxidare a propenei la acroleină în prezenţa oxizilor de cupru are o deosebită importanţă practică, reprezentînd una dintre căile de utilizare raţională a acestei olefine.
Plecînd de la constatarea că atît compoziţia chimică a catalizatorului de cupru folosit la oxidarea propenei la acroleină, cît şi cea a amestecului de reacţie suferă o schimbare în timp, s-a urmărit în acest studiu interdependenţa între aceşti doi factori. În ceea ce priveşte compoziţia catalizatorului, s-a constatat că în timpul reacţiei catalitice amintite CuO se transformă treptat în Cu_2O, ceea ce se poate explica prin reacţia care are loc între propena adsorbită pe suprafaţa catalizatorului şi oxigenul din oxidul cupric. Paralel cu această transformare chimică a catalizatorului, raportul dintre CO_2 şi acroleină se modifică în favoarea ultimei, ceea ce determină o creştere sensibilă a productivităţii catalizatorului. Este interesant de remarcat că activitatea catalitică staţionară a acestui catalizator se stabileşte cu mult mai repede decît compoziţia lui staţionară.

Gorohovatschi, I. B., Vovianko, I. I. şi Rubanik, M. I. Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 76—83.

Hidratarea stirenului catalizată de acizi

Schubert, W. M. şi Lamm, B. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 1, ian. 1966, p. 120—124.

CINETICĂ

Studiul cineticii reacţiilor rapide la temperaturi înalte cu ajutorul spectrometrului de masă. Se descriu aparatura şi principiul metodei de determinare a vitezei reacţiilor în fază gazoasă la temperaturi înalte, luîndu-se drept exemplu calculul constantei de viteză a reacţiei de descompunere termică a acetonei la temperaturi între 670 şi 820°C şi presiuni între 50 şi 110 mm col. Hg.
Metoda se bazează pe admisia probelor din interiorul zonei de reacţie prin intermediul unui spaţiu intermediar în spectrograful de masă, variaţia timpului de contact obţinîndu-se prin deplasarea orificiului de admisie a reactanţilor în lungul tubului de reacţie.
Pentru intervalul de temperatură şi presiune amintit relaţia dintre constanta de viteză şi temperatură este redată de ecuaţia:

$$k = 2{,}7 \cdot 10^{15} e^{-\frac{69\,500}{RT}} \ s^{-1}$$

valoarea acestei constante, calculată pentru reacţia de ordinul 1, fiind 1,069 s^{-1} pentru 52 mm col. Hg.
Compararea energiei de activare a reacţiei (72 kcal/mol) cu datele noi asupra energiei de rupere a legăturii C — C în acetonă (69 kcal/mol) constituie un argument în favoarea mecanismului radicalic al acestei reacţii, etapa determinantă fiind ruperea radicalului metil de molecula acetonei.

Ghilburd, M. M., Moin, F. B. şi Şevciuk, V. I. Kin. i Kataliz **7**, nr. 1, ian-febr. 1966, p. 157—186.

Hidroliza şi alcooliza coloranţilor reactivi. I. Hidroliza coloranţilor diclortriazinici. Se studiază cinetica hidrolizei unui colorant reactiv diclortriazinic (Procionrubin B) în soluţii apoase tamponate la *p*H între 8,50 şi 13,47, la 24,0°C şi tărie ionică $I = 0{,}625$. Ordinul de reacţie faţă de concentraţia de colorant şi de ioni de hidroxil este o funcţie complexă de condiţiile de reacţie. Mecanismul Ackermann-Dussy este respectat doar în soluţii foarte diluate. În sisteme-tampon carbonat — bicarbonat au loc diverse catalize bazice funcţie de *p*H. La *p*H < 9,5 are loc o cataliză pozitivă generală prin baze, în timp ce la *p*H între 9,5 şi 11,5, la concentraţii reduse de colorant, are loc o cataliză generală pozitivă; la concentraţii înalte cataliza este negativă, ca şi în sisteme-tampon cu fosfaţi.

Rys, P. şi Zallenger, H. Helv. Chim. Acta, **59**, nr. 1, ian. 1966, p. 749—754.

Unele probleme referitoare la cinetica şi mecanismul oxidării hidrocarburilor produse de descărcări electrice în fază eterogenă. Descărcări electrice liniştite, ca şi radiaţii de energie mare, pot avea acţiune de accelerare asupra reacţiilor nu numai în fază gazoasă omogenă, ci şi asupra reacţiilor de suprafaţă în fază eterogenă. În acest din urmă caz, ţinînd seamă că descărcările pătrund numai pînă la stratul superficial, un rol important îl are limita de faze.
Studiindu-se oxidarea uleiurilor parafinice sub acţiunea descărcărilor electrice, s-a constatat existenţa a trei domenii de temperatură: *1)* sub 100°C, procesul de oxidare nu este o reacţie înlănţuită; *2)* peste temperatura-limită încep reacţii de iniţiere produse de descărcări electrice, independente de temperatură, care sînt urmate de diferite reacţii termice înlănţuite; *3)* peste temperatura-limită a iniţierii termice (130—135°C), definită drept temperatura peste care perioada de inducţie a oxidării termice este mai mică de o oră, iniţierea termică devine etapa determinantă de viteză.
Pe baza cercetărilor efectuate, precum şi a datelor din literatură, existenţa acestor domenii de temperatură este considerată drept o caracteristică generală a reacţiilor înlănţuite produse de radiaţii.
S-a stabilit că produsul oxidării cauzate de descărcări electrice este mai bogat în componente cu grad de oxidare mai ridicat decît produsul oxidării termice. Aceasta se explică prin modificarea mecanismului de reacţie sub influenţa descărcărilor electrice.

Páal, Z. şi Földiák, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung, **47/1**, 1966, p. 83—97.

Studii fizico-chimice asupra unor carbonaţi ciclici. IV. Redeterminarea vitezelor de hidroliză alcalină a carbonaţilor de etilenă şi propilenă. Cu ajutorul măsurătorilor de conductanţă la înaltă frecvenţă se determină constantele de viteză pentru hidroliza alcalină a carbonatului de etilenă ($k_{15°C}$) = 0,99 ± 0,04 l/mol. s, $k_{25°C}$ = 0,04 ± 0,06 l/mol.s., $k_{35°C}$ = 4,5 ± 0,10 l/mol.s.) şi de propilenă ($k_{15°C}$ = 0,55 ± 0,02 l/mol.s, $k_{25°C}$ = 1,27 ± 0,04 l/mol.s, $k_{35°C}$ = 2,43 ± 0,02 l/mol.s) şi energiile de activare (13,3 ± 0,2 kcal/mol, respectiv 13,1 ± 0,1 kcal/mol). Tehnica de lucru a fost verificată prin măsurarea vitezei de hidroliză a acetatului de metil.

Saadi, A. H. şi Lee, W. H. J. Chem. Soc., B, ian. 1966, nr. 1, p. 1—4.

Mecanismul reacţiilor compuşilor organolitici în soluţie de hidrocarburi

Brown, T. L. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 2, febr. 1966, p. 191—194.

CHIMIE ANORGANICĂ

Contribuţii la chimia elementelor rare: hidroliza carburii de scandiu cu acizi diluaţi. Multiplele cercetări asupra compoziţiei şi structurii carburii de scandiu au dat pînă în prezent rezultate contradictorii. Nu s-a stabilit definitiv dacă această carbură corespunde compoziţiei ScC sau Sc_4C_3.
Sintetizînd carbura de scandiu din oxidul acestui metal, Sc_2O_3, şi cărbune, încălzirea amestecului la 1 850°C, timp de 50 min, la 6 atm, s-a obţinut o masă compactă de culoare neagră şi cu luciu metalic. Carbura obţinută este stabilă la rece în apă, iar

în acizi diluaţi (H_2SO_4 20% sau HCl 10%) are loc o descompunere violentă, gazul degajat fiind identificat ca metan (spectru IR). Cantitatea de metan astfel degajată corespunde cu compoziţia Sc_4C_3 (un exces de metan de 2%). Se presupune că carbonul în exces care determină un raport Sc : C = 1 : 1 este inclus sub formă de grafit în carbura de scandiu de compoziţia arătată.

Petru, F., Hajek, B. şi Brozek, V. Z. Chem., **6**, nr. 1, ian. 1966, p. 32–33.

Prepararea cîtorva fluoruri metalice prin reacţia unor pulberi metalice cu acid fluorhidric sub presiune. Prin reacţia acidului fluorhidric sub presiune, la 400–650°C şi în decurs de 12–48 ore, cu pulbere de aluminiu, de vanadiu şi de crom se obţin fluorurile AlF_3, VF_3, CrF_2 şi CrF_3 în stare pură.

Roesky, H. W., Glemser, O. şi Hellberg, K. Chem. Ber., **99**, nr. 2, febr. 1966, p. 459–461.

Două noi fluoruri ale oxigenului: O_5F_2 şi O_6F_2

Streng, A. G. şi Grosse, A. V. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 1, ian. 1966, p. 169–178.

SUBSTANŢE PURE — SEMICONDUCTOARE

Depunerea peliculelor de bioxid de siliciu pe germaniu în mediu de bioxid de carbon. La temperaturi de 800–850°C, s-au depus pe germaniu pelicule de bioxid de siliciu dintr-un amestec gazos format din hidrogen (95%), bioxid de carbon (0,5–5%) şi tetrabromură de siliciu (0,1–1%). Viteza de creştere a depunerii este de circa 100 Å/min, variind în funcţie de temperatură şi de concentraţia mediului gazos. Energia aparentă de activare este de 30 cal/mol. Peliculele sînt clare, transparente şi aderente; ele prezintă proprietăţi electrice superioare faţă de cele ale peliculelor obţinute prin procedeul din vapori.

Rand, M. J. şi Ashworth, J. L. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 1, ian. 1966, p. 48–50.

Obţinerea şi studiul unor caracteristici electrice ale monocristalelor de arseniură de zinc

Ugai, I. A., şi Ziubina, T. A. Neorgan. Materîalî, **2**, nr. 1, ian. 1966, p. 9–16.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Hidrogenarea triclorurii de bor la diclorboran. O nouă cale spre diboran. Prin hidrogenarea termică a triclorurii de bor rezultă diclorboran şi acid clorhidric, de puritäţi 99% şi cu randamente 95% în raport cu BCl_3. Au fost studiaţi diferiţi parametri care influenţează reacţia de hidrogenare a triclorurii de bor: raportul molar H_2/BCl_3, catalizatorul, temperatura, presiunea. Rezultatele obţinute dovedesc că viteza de reacţie variază cu temperatura, presiunea şi catalizatorul şi că gradul de conversie este funcţie de temperatură, raportul molar al reactanţilor şi timpul de contact; randamentul depinde de asemenea de aceşti trei parametri din urmă, precum şi de materialul catalizatorului.
Diclorboranul poate suferi o disproporţionare în diboran şi triclorură de bor. Constanta de echilibru a acestei reacţii în fază lichidă, la 0°C, este $12{,}52.10^3$, iar valoarea corespunzătoare a constantei de echilibru pentru reacţia în fază de vapori, la 0°C, este 872,2 atm^{-1}.

Murib, J. H., Horvitz, D. şi Bonecutter, C. A. Ind. Eng. Chem., Product Res. Develop., **4**, nr. 4, dec. 1965, p. 273–280.

Inhibarea aglomerării unor săruri anorganice prin urme de aditivi. Aglomerarea unor săruri anorganice solubile în apă poate fi inhibată prin amestecarea lor cu cantităţi mici dintr-un material insolubil, în pulbere. Astfel, în practica industrială a devenit uzuală tratarea clorurii de sodiu cu urme de ferocianură de sodiu sau de potasiu (circa 4 p.p.m.), pentru a se reduce riscul aglomerării în timpul depozitării. Se consideră că aglomerarea sărurilor solubile în apă se datoreşte unei recristalizări la suprafaţă, care se produce la cristalele de sare. Acest proces de recristalizare comportă dizolvarea unei părţi din cristale, urmată de o imediată creştere a cristalelor la punctele unde acestea se ating între ele.

Au fost efectuate numeroase experienţe pentru a se observa efectul aditivului asupra inhibării recristalizării şi aglomerării unor săruri anorganice. S-a constatat că cu cît aditivul a fost mai eficace în ceea ce priveşte prevenirea cristalizării unei sări, cu atît protecţia antiaglomerantă a fost mai bună.

Phoenix, L. Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 1, ian. 1966, p. 34–38.

Cercetări fundamentale asupra sintezei amoniacului. Pe baza unor cercetări efectuate s-a dedus că acţiunea promotorului Al_2O_3 folosit la sinteza amoniacului se limitează la menţinerea suprafeţei active a catalizatorului de fier şi la protecţia contra otrăvirii cu H_2S. Nu s-a reuşit încă să se explice bine, de ce, într-un domeniu limitat de temperatură, logaritmul constantei de echilibru a reacţiei $(NH)_a + H_2 \rightarrow NH_3$ nu este funcţie liniară de $1/T$, aşa cum era de aşteptat.
Pentru a se putea studia neomogenitatea suprafeţei pe catalizatorul de amoniac, acesta a fost otrăvit succesiv cu porţiuni mici de H_2S, măsurîndu-se apoi activitatea după otrăvirile parţiale. La otrăvire s-a constatat că energia de activare rămîne neschimbată, cel mult dimensiunile suprafeţei active fiind micşorate.
Suprafeţele determinate de fier pe care are loc cataliza NH_3 rezultă numai prin reduceri ale oxizilor de fier, şi nu ale sulfurilor de fier. Pe lîngă natura chimică a catalizatorului, la cataliză mai are rol şi natura specifică a elementelor superficiale.

Brill, R. Allg. Prakt. Chem., **17**, nr. 2, febr. 1965, p. 94–97.

ELECTROCHIMIE

Elemente litiu-clor. S-a construit un element litiu-clor format dintr-un electrod de litiu topit, un electrod de clor degajat pe cărbune poros sau grafit şi folosind ca electrolit clorura de litiu topită, la 650°C. Se arată schemele unor elemente Li-Cl_2 şi datele electrochimice obţinute la funcţionarea acestora. Astfel de elemente pot furniza o densitate mare de energie (6 W/cm², folosind un electrod de cărbune poros cu exces de clor).

Swinkels, D. A. J. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 1, ian. 1966, p. 6–10.

Relativ la teoria reducerii catodice a MnO_2 în elemente Leclanché. În elementele Leclanché se poate atinge randamentul maxim de curent catodic (de 2F/mol MnO_2) atunci cînd are loc reducerea MnO_2 la Mn^{2+} şi ionii de mangan rezultaţi sînt îndepărtaţi imediat din stratul de oxid prin dizolvare. S-a studiat mecanismul electrochimic al procesului şi s-a stabilit că în urma reducerii MnO_2 nu se formează un produs unitar, ci un amestec de compuşi ai manganului (de exemplu MnOOH, $Mn_3O_{4(aq)}$, Mn_2O_3. ZnO), natura acestora variind în funcţie de mersul descărcării, construcţia elementului, activitatea oxidantă a piroluzitei, *p*H-ul şi compoziţia electrolitului.

Drotschmann, C. Chemiker-Zg., **90**, nr. 4, 20 febr. 1966, p. 103–104.

Depunerea electrolitică a unor pelicule compacte de metale refractare. III. Zirconiul

Mellors, G. W. şi Senderoff, S. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 1, ian. 1966, p. 60–66.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Comportarea amalgamelor de zinc în soluţii alcaline. În legătură cu utilizarea largă a amalgamelor în procesele de extragere a metalelor nobile, în producţia peroxizilor, electrochimie etc., s-a cercetat comportarea amalgamelor de zinc în soluţii alcaline şi s-au măsurat potenţialele de echilibru ale acestora în soluţii de zincaţi de sodiu şi de potasiu, în funcţie de temperatură, concentraţia soluţiilor şi a amalgamelor. Au fost determinate caracteristicile electrochimice ale amalgamelor de zinc, stabilindu-se cinetica proceselor de ionizare şi valoarea intensităţii curenţilor-limită la descompunerea amalgamelor.

Fulman, N. I. şi Rumianţeva, A. N. Izv. Vîsşih Ucebn. Zavedenii, Ţvetn. Met., **9**, nr. 1, 1966, p. 49–58.

Obținerea pulberii de nichel prin reducerea hidroxidului de nichel cu hidrazină. A fost pus la punct un proces tehnologic simplu de obținere a pulberii de nichel prin reducerea hidroxidului de nichel cu o soluție apoasă de hidrazină 92%. S-a stabilit că în sistemul $Ni(OH)_2 - N_2H_4 - H_2O$ singurul produs al reacției este nichelul metalic. Studiul a dovedit că noul procedeu decurge cu randamente ridicate (96—99,7%), iar pulberea de nichel obținută are o puritate de peste 99%.

Șarov, V. A., și Krîlov, E. I. Izv. Vîsșih Ucebn. Zavedenii, Țvetn. Met. 9, nr. 1, 1966, p. 31—33.

Extragerea uraniului și a cuprului prin schimb ionic în soluții

Joe, E. G. Ritcey, G. M. și Ashbrook, A. W. J. Metals, 18, nr. 1, ian. 1966, p. 18—21.

Studiul cineticii cementării cuprului și argintului cu fier metalic din soluții de sulfați

Episcoposian, M. L. și Kakovski, I. A. Izv. Vîsșih Ucebn. Zavedenii, Țvetn. Met., 9, nr. 1, 1966, p. 34—40.

RADIOCHIMIE

Cinetica polimerizării cationice induse de radiații. Constanta vitezei de propagare pentru α-metilstiren. Polimerizarea α-metilstirenului uscat indusă de radiații gamma ale ^{60}Co este puternic întîrziată prin adăugarea de cantități foarte mici de amoniac sau trimetilamină. Procesul de propagare decurge după un mecanism cationic implicînd ioni liberi, cu o constantă de propagare k_p de 3.10^6 $mol^{-1}.s^{-1}$, la 30°C.

Hubman, E., Taylor, R. B. și Williams, F. Trans. Faraday Soc., 62, nr. 1, ian. 1966, p. 88—95.

Oxidarea radioactivă a emulsiei apoase a unei anumite fracțiuni de petrol. S-a cercetat procesul de γ-radioliză a emulsiei apoase a unei fracțiuni de petrol, cu domeniul de fierbere de 210—340°C, în prezență de oxigen sau argon. S-au determinat randamentele de formare a produselor de iradiere (peroxizi și compuși carbonilici) în funcție de temperatură, gradul de iradiere, *p*H-ul fazei apoase și caracterul gazului ce trece prin sistem. În condiții similare, se obțin randamente mai ridicate în urma iradierii emulsiilor decît a sistemelor anhidre.

Bryl—Sandelewska, T., Kecki, Z., Minc, S., Nowak, Z., Stachowiez, W. și Wincel, H. Przemysl Chem., 45, nr. 2, febr. 1966, p. 59—62.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea tetrafluoretilenei inițiată de ozon. Studii asupra oxidării în faza gazoasă a tetrafluoretilenei au arătat că această reacție poate fi inițiată de ozon la 100°C și la presiune atmosferică. Produsul principal al acestei reacții este fluorura de carbonil, iar principalul produs secundar, fluorura de perfluoracetil.

Experiențele au fost efectuate într-un reactor de cupru tubular cu un diametru interior de 6 mm, sub formă de spirală, introdus într-o baie de apă a cărei temperatură de fierbere se realizează cu presiune de azot. Înainte de a intra împreună cu tetrafluoretilena în reactorul încălzit, oxigenul trece printr-un ozonator, pentru obținerea unor concentrații de 0,9—2,4% mol ozon în oxigen. Tetrafluoretilena se diluează cu heliu, iar produsele de reacție sînt analizate prin cromatografie de gazlichid. Variind timpul de contact între 4 și 34 s, temperatura între 100 și 172°C și concentrația ozonului între 0,26 și 0,57% mol în amestecul gazos de alimentare, s-au obținut conversii optime (90,5%) în COF_2 la 172°C și 0,57% mol O_3, iar randamente optime (70,8%) la 100°C și 0,53% mol O_3.

Cordes, K. L. Chem. Ind. (London), nr. 8, febr. 1966, p. 340—341.

Sinteza acidului tetrafluorftalic. Prin acțiunea fluorurii de potasiu asupra clorurii de tetraclorftalil, la 270°C, în absență de dizolvant s-a obținut fluorura de tetrafluorftalil, prin hidroliza căreia rezultă acidul tetrafluorftalic. Acest acid se obține cu randamente mai mari dacă amestecul inițial de reacție se tratează cu metanol și se hidrolizează dimetilftalatul rezultat cu un amestec de acid acetic și acid sulfuric.

Metoda descrisă a fost folosită într-o lucrare anterioară și pentru obținerea, cu bune randamente, a acidului tetrafluortereftalic, putîndu-se înlocui în cazul acesta fluorura de potasiu și cu fluorura de cesiu, însă, în timp ce esterul dimetilic al acidului tetrafluortereftalic se hidrolizează în prezență de alcalii în soluție alcoolică pînă la monoesterul respectiv, esterul dimetilic al acidului tetrafluorftalic suferă în aceste condiții o scindare a atomilor de fluor. Pentru a obține acest monoester s-a recurs la o altă cale, și anume la esterificarea parțială cu metanol a anhidridei tetrafluorftalice. Esterul monometilic astfel obținut se decarboxilează ușor în mediu de dimetilformamidă pentru a da esterul metilic al acidului 2,3,4,5-tetrafluorbenzoic, prin a cărui hidroliză rezultă acidul ca atare, nedescris pînă acum în literatură.

Iacobson, G. G., Odinokov, V. M. și Vorojțov, N. N. J. Obsc. Him., 36, nr. 1, ian. 1966, p. 139—142.

Oxidări cu peroxid de nichel. O nouă sinteză a amidelor din aldehide sau alcooli. Aldehidele aromatice sau alilice pot fi transformate în amide prin oxidare cu peroxid de nichel la —20°C în soluție eterică de amoniac. Se obțin randamente de pînă la 90%. La temperaturi mai înalte, randamentul în amide scade la 5—10%, obținîndu-se nitrilii corespunzători cu randament de pînă la 50%. În același mod se obțin amidele, direct din alcoolii corespunzători, folosind însă cantități mai mari de oxidant.

Nagakawa, K., Onone, H. și Minami, K. Chem. Comm., nr. 1, ian. 1966, p. 17—18.

Noi căi de sinteză a unor pirimidine și chinezoline. Se descriu noi metode de sinteză a unor compuși heterociclici. Astfel, au fost obținute pirimidine 1,2-disubstituite prin condensarea, în condiții blînde, a unor aminoesteri nesaturați cu izocianați de acil sau aroil. Reacția 5,6,7,8-tetrahidro-2-fenilbenzoxazin-4-tionei cu amine duce la formarea de 1,4,5,6,7,8-hexahidrochinazolin-4-tione 1,2-disubstituite. Carbonimidoil-izotiocianații se ciclizează la 80°C cu formare de 3,5-dihidrochinazolin-4-tione 2-substituite. Prin intermediul unor esteri *N*-benzoil-*N*-fenilantranilici se obțin 1,4-dihidrochinazolin-4-one și -tione 1,2-disubstituite. Toate sintezele menționate decurg cu randamente înalte.

Destevens, G., Blatter, H. și Carnoy, R. Angew. Chem., 78, nr. 2, ian. 1966, p. 125—129.

Sinteza acizilor chinolincarboxilici. Pornind de la baze Schiff care conțin grupa carboxilică, s-au obținut, în urma reacției acestora cu eteri nesaturați, în prezență de acizi Lewis, acizii chinolincarboxilici respectivi. Astfel, din acidul *N*-benzilidenantranilic și eterul viniletilic s-a obținut, în prezență de trifluorură de bor, acidul 4-etoxi-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrochinolin-8-carboxilic, care, prin oxidare cu permanganat de potasiu, trece în acidul fenilchinolincarboxilic corespunzător. Această reacție este puternic exotermă și se poate realiza la temperatura camerei. Cu o degajare mai mare de energie are loc reacția dintre aceeași bază Schiff și dihidrosilvanul, care duce la formarea acizilor tetrahidrofuran-tetrahidrochinolincarboxilici.

Aceste reacții au fost realizate pe baza analogiei cu metoda de sinteză a chinolinelor substituite din bazele Schiff respective, care conțin substituenți, ca OH, OR, NO_2 sau halogeni, cu eteri nesaturați.

Povarov, L. S., Grigos, V. I. și Mihailov, B. M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1966, p. 144—146.

Sinteze de coordinare pe centrii metalici. III. Prepararea și reacțiile vinilcromului. În reacția unor cantități echimoleculare de clorură de vinilmagneziu și triclorură de crom-tristetrahidrofuranat în tetrahidrofuran, $crom^{III}$ este redus la $crom^{II}$ cu formarea concomitentă de butadienă, etilenă și o cantitate mică de acetilenă. Deuteroliza amestecului în raport 3 : 1 la temperatură joasă duce la apariția de monodeuteroetilenă, indicînd prezența în soluție a vinilcromului *o*-legat. Cu acetilene disubstituite, sistemul vinilcromic dă derivați trimerici de benzen tetra- și hexasubstituit.

Thrandsen, H. P., Metlesics, W. și Zeiss, H. J. Organometal. Chem., 5, nr. 2, febr. 1966, p. 176—180.

Influenţa factorilor polari şi sterici asupra bazicităţii aminoalcoolilor

Bogatkov, S. B., Skobeleva, E. I., Cerkasova, E. M. J. Obsc. Him., 36, nr. 1, ian. 1966, p. 134–139.

Reacţia dintre $TiCl_4$ şi ciclopentadienilsodiu

Şvindlerman, G. S., Golenko, T. G. şi Redkina, L. I. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1966, p. 158–160.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Influenţa aditivilor asupra oxidării acidului benzoic în procesul obţinerii fenolului din toluen. În ultimul timp, importanţă tehnică a dobîndit un nou proces de obţinere a fenolului prin sinteză. El constă din două etape: 1) oxidarea în fază lichidă a toluenului la acid benzoic şi 2) conversia acidului benzoic la fenol.
Cercetările efectuate au urmărit influenţa unor antioxidanţi asupra cantităţii de fenol obţinute din acid benzoic, precum şi asupra formării unor gudroane ca subproduse.
Oxidarea acidului benzoic la fenol cu benzoat de cupru, la temperaturi ridicate, este însoţită de formarea unor produse răşinoase, formare nedorită, deoarece, pe lîngă consumul de acid benzoic şi catalizator, cauzează dificultăţi la agitarea produsului de reacţie în reactor şi la menţinerea temperaturii constante, ceea ce influenţează viteza de formare şi cantitatea de fenol rezultată.
S-a constatat că folosirea unor aditivi antioxidanţi la conversia acidului benzoic la fenol măreşte considerabil cantitatea de fenol şi inhibează formarea produselor răşinoase. Au fost folosiţi ca aditivi: 4,4′-bis (2,6-di-*terţ*.-butilfenol), 4,4′-tiobis (3-metil-6-*terţ*.-butilfenol, 4,4′-metilen-bis (6-*terţ*.-butil-*o*-crezol), tetrametiltiouramdisulfură, *N*,*N*′-di-2-naftil-*p*-fenilendiamină şi dimetil-ditiocarbamat de cupru. Eficacitatea acestora a fost studiată în prezenţa şi absenţa unor dizolvanţi.
Pe baza analizelor în IR se ajunge la concluzia că formarea gudroanelor se datoreşte deschiderii ciclului unui produs de reacţie intermediar sau chiar a fenolului şi formării unui produs olefinic, care apoi polimerizează.

Albright, D. M., Perlaky, C. şi Masciantonio, P. X. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 5, nr. 1, ian. 1966, p. 71–75.

Conversia gazului metan cu vapori de apă şi aer. Se dă schema tehnologică şi se descrie un nou procedeu modificat de conversie a gazului metan cu vapori de apă în prezenţă de aer, care a fost experimentat cu succes la scară-pilot şi industrială. Aplicînd tehnologia propusă, s-a redus de la 2 pînă la 0,4% CH_4 conţinutul de metan rezidual din gazele destinate pentru sinteza amoniacului.

Mazgaj, W., Turlej, J. şi Romotowski, T. Przemysl Chem., 45, nr. 2, febr. 1966, p. 67–71.

Asupra clorurării în nucleu a hidrocarburilor aromatice. *p*-Xilenul, materia primă pentru fabricarea acidului tereftalic, respectiv a esterului său dimetilic, se poate obţine fie din fracţiunea de uleiuri uşoare de la gudroanele de huilă – care conţin 5–10% gr. hidrocarburi aromatice C_8 –, fie din fracţiunile de benzine aromatice din ţiţeiuri («benzine de reformare»), care conţin circa 20% gr. hidrocarburi aromatice C_8.
Pentru separarea unei «fracţiuni de xilen» tehnice în componente, s-a efectuat o clorurare cu clor gazos, în acid formic anhidru, la 200°C. Din cele patru hidrocarburi componente ale fracţiunii (*o*-, *p*- şi *m*-xilen, etilbenzen), numai *m*-xilenul s-a clorurat, trecînd în monoclor-*m*-xilen, în timp ce celelalte hidrocarburi nu sînt atacate; separarea lor se poate face printr-o distilare.

Zorn, H. şi Reisinger, K. Allg. Prakt. Chem., 17, nr. 3, mart. 1966, p. 160–172.

Compuşi aromatici şi alifatici puternic fluoruraţi

Barbour, A. K. şi Thomas, P. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 58, nr. 1, ian. 1966, p. 48–55.

Condiţiile oxidării nepericuloase a toluenului cu oxigen atmosferic

Iantovski, S. A., Sidorina, I. I. şi Cerniak, M. V. Neftehimiia, 6, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 105–111.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Influenţa presiunii asupra polimerizării radicalice a acrilonitrilului în soluţie de dimetilformamidă. Constatîndu-se că influenţa unor presiuni pînă la 2 000 kg/cm², la 50°C, asupra polimerizării eterogene a acrilonitrilului este negativă, în sensul că atît viteza de polimerizare, cît şi masa moleculară a polimerului obţinut scad sensibil (de 2,5, respectiv 3,2 ori), s-a analizat influenţa unor presiuni de aceeaşi mărime asupra polimerizării omogene a acrilonitrilului în prezenţă de azodiizobutironitril la 50°C. S-a constatat că în aceste condiţii viteza acestei reacţii radicalice creşte de 4 ori, iar masa moleculară a polimerului de 1,5 ori (de la 104 000, la presiunea atmosferică, la 158 000, la 2 000 atm).
Dacă în cazul polimerizării stirenului se poate observa aceeaşi tendinţă de creştere a vitezei reacţiei de polimerizare cu presiunea, masa moleculară, în cazul polimerizării omogene a stirenului, creşte într-o măsură mai mare decît viteza de reacţie. Creşterea relativ mică a masei moleculare a poliacrilonitrilului în aceste condiţii se datoreşte, după toate probabilităţile, faptului că o mare parte din moleculele polimerului se formează în urma reacţiei de transfer de lanţ prin intermediul dimetilformamidei, viteza acesteia crescînd o dată cu creşterea presiunii cu acelaşi ordin de mărime ca şi reacţia de creştere a catenei polimere.

Baikova, R. I., Julin, V. M. şi Gonikberg, M. G. Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1966, p. 154–156.

Polimerizarea unor etilenoxizi cu sistemul dietilzinc–apă. O serie de etilenoxizi (etilenoxid, 1-butenoxid, *terţ*-butenoxid, *terţ*-butiletilenoxid, neopentiletilenoxid şi stirenoxid) au fost polimerizaţi la 60°C în prezenţă de dietilzinc şi apă, cinetica fiind urmărită dilatometric. S-au obţinut conversii de 70–90% (cu excepţia *terţ*-butiletilenoxidului, la care conversiile au fost de 30%, şi *terţ*-butenoxidului, la care conversiile au fost 15%), la timpi de 500–2 000 ore. Viteza de polimerizare este controlată de factori sterici; reacţia decurge prin mecanism cationic, cu ioni de oxoniu asistat de monomer, cu excepţia stirenoxidului, care se pare că polimerizează prin alt mecanism.

Bruce, J. M. şi Hurst, S. J. Polymer, 7, nr. 1, ian. 1966, p. 1–6.

Polimerizarea anionică a cianogenului. Polimerizarea cianogenului sub acţiunea compuşilor organolitici în tetrahidrofuran duce la oligomeri de culoare închisă şi cu mase moleculare între 200 şi 500. Titrarea potenţiometrică şi măsurători de conductanţă arată că produsele sînt acizi slabi, dînd săruri de litiu, cu tendinţă puternică de asociere, chiar la diluţii mari. Se prezintă spectrele în IR şi R.E.S. şi date privind conductivitatea electrică în stare solidă. Se propun structuri de policianazapoliene.

Peska, J., Benes, M. J. şi Wichterle, O. Coll. Czech. Chem. Comm., 31, nr. 1, ian. 1966, p. 243–251.

Cocatalizi în reacţii Friedel-Crafts. IX. Polimerizarea propilenei cu trifluorură de bor-metanol. Cinetica polimerizării propilenei în soluţie de clorură de metilen, la −15 ... − 50°C, în prezenţă de trifluorură de bor-metanol, este exprimată prin relaţia:

$$v = k\left[BF_{3\ sol}\right]\left[CH_3OH \cdot BF_3\right]^{3/2}\left[M\right]$$

în care $[M]$ este concentraţia monomerului. Constanta de viteză k ($1{,}3 \cdot 10^4$ $mol^{-5/2}.l.^{5/2}min^{-1}$) este independentă de temperatură. Masa moleculară a produsului creşte de la 300 la 1 000, cînd temperatura scade de la −15 la −80°C; ea este independentă de concentraţia monomerului şi creşte puţin cu concentraţia de catalizator.

Szell, T. şi Eastham, A. M. J. Chem. Soc., B, ian. 1966, nr. 1, p. 30–33.

Sinteza de polibenzimidazoli termostabili cu inele de difeniloxid şi difenilsulfonă în catena principală. Prin condensarea în topitură sau în soluţie de acid polifosforic a 3,3′-diaminobenzidinei cu esterii fenolici ai acizilor 4,4′-difeniloxid- şi 4,4′-difenilsulfondicarboxilici sau cu acizii liberi se obţin, cu randament de 60–70%, polibenzimidazoli, stabili pînă la 500°C.

Adrova, N. A., Koton, M. M. şi Prohorova, L. K. Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 166, nr. 1, ian. 1966, p. 91–94.

Polimerizarea 2,3-dihidropiranului. Polimerizarea eterilor ciclici, ca de exemplu etilenoxidul, propilenoxidul sau tetrahidrofuranul, reacţie bine studiată, are loc cu deschiderea ciclului. În ceea ce priveşte polimerizarea eterilor ciclici nesaturaţi, fenomenul a fost mai puţin studiat, mai ales în ceea ce priveşte natura unităţilor structurale formate.
În acest sens s-a studiat polimerizarea dihidropiranului nesubstituit în prezenţa unei serii de acizi Lewis, dintre care eteratul de trifluorură de bor s-a dovedit a fi cel mai eficace catalizator. Polimerii obţinuţi se pot separa prin dizolvare în eter de petrol într-o fracţiune solubilă şi una insolubilă. Pe baza analizei chimice şi spectrale IR s-a dovedit că, pe lîngă unităţi structurale normale, formate din cicluri dihidropiranice, apar în polimer şi unităţi liniare cu grupe aldehidice. Aceasta dovedeşte o deschidere de ciclu în timpul procesului de polimerizare al cărui mecanism este analizat.

Kamio, K., Meyersen, K., Schulz, R. C. şi Kern, W. Makromol. Chem., **90**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 187–197.

Izomerizarea olefinelor în timpul polimerizării cu catalizatori Ziegler-Natta

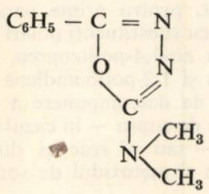
Schindler, A., Makromol. Chem., **90**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 284–288.

Acoperiri poliuretanice

Tate, G. I. Manuf. Chem., **37**, nr. 1, ian. 1966, p. 62–64.

MEDICAMENTE

Sinteza unor aril-5-dimetilamino-2-oxadiazoli-1,3,4 cu proprietăţi antiinflamatorii. Studiul farmacologic al fenil-5-dimetilamino-2-oxadiazolului-1,3,4:



a arătat că această substanţă posedă proprietăţi antiinflamatorii şi antipiretice.
S-a studiat influenţa grefării unor grupe alchil, alcoxi sau de halogeni la radicalul fenil din poziţia 5 asupra proprietăţilor amintite. Noile substanţe au fost sintetizate pe trei căi diferite, şi anume: *1*) prin oxidarea cu brom a dimetil-4,4-semicarbazonelor aldehidelor aromatice respective, *2*) prin intermediul reacţiei dintre dimetilamina şi aril-5-metilmercapto-2-oxadiazolilor-1,3,4; *3*) prin reacţia de ciclizare a aroil-1-dimetil-4,4-tiosemicarbazidelor cu iodura de metil.
Se prezintă modul de preparare pe baza acestor metode a noilor substanţe sintetizate, analiza lor spectrală în IR şi UV, analiza lor elementară, cît şi proprietăţile lor antiinflamatorii şi antipiretice.

Najer, H., Giudicelli, R., Morel, C. şi Menin, J. Bull. Soc. Chim. France, nr. 1, ian. 1966, p. 153–159.

Proprietăţi chimice şi fizico-chimice ale pregna-1,4-dien-3,20-dion-11-(β), 17(α)-21-triol-21-stearilglicolatului (sintizonei). Proprietăţile fizico-chimice care influenţează viteza de absorbţie, distribuţia prin organism, metabolismul şi eliminarea substanţelor farmacologic active pot fi uneori modificate prin schimbări aduse structurii lor chimice fundamentale.
Sintetizîndu-se noi derivaţi ai prednisolonei, de natură lipoidică, care conţin un radical glicolic esterificat cu diferiţi acizi, cel mai activ s-a dovedit 21-stearilglicolatul prednisolonei (sintizona). Se descriu sinteza şi proprietăţile fizico-chimice ale acestui compus, precum şi o metodă bazată pe analiza diferenţială în IR, pentru determinarea urmelor de prednisolonă în produsele de sinteză.

Girardi, P. N., Tosolini, G., Nannini, G. şi Fojanesi, A. Arzneimittel-Forsch., **16**, nr. 2, febr. 1966, p. 162–164.

Compuşi carcinogenici cu azot. XLIX. Analogi ai benzacridinelor şi benzcarbazolilor avînd un ciclu γ-pironic

Buu-Hoi, N. P., Mangane, M., Jacquignon, J. Chem. Soc., C, an. 1966, nr. 1, p. 50–53.

COLORANŢI

Coloranţi activi pentru fibrele poliamidice. Se prezintă o serie de coloranţi activi (« Procinyl ») speciali pentru vopsirea fibrelor poliamidice, care înlătură dezavantajele cunoscute ale coloranţilor acizi şi de dispersie. Se arată caracteristicile tinctoriale ale coloranţilor, care conţin grupe halogenalchilice şi epoxialchilice (Procinyl albastru RS), grupe halogenacilice, halogenalchilsulfamidice şi sulfoesterice, precum şi resturi halogenheterociclice (1,3,5-triazine mono- şi dihalogensubstituite şi derivaţi halogenaţi ai pirimidinei). Coloranţii descrişi rezolvă cu succes problema vopsirii fibrelor de capron, nylon etc. în nuanţe vii şi rezistente la diferiţi agenţi fizico-chimici.

Ufimţev, V. N. J. Vses. Him. Obsc. im. D. I. Mendeleeva, **11**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 16–21.

Coloranţi luminiscenţi

Krasoviţki, B. M., Bolotin, B. M., Pereiaslova, D. G. J. Vses. Him. Obsc. im. D. I. Mendeleeva, **11**, nr. 1, ian-febr. 1966, p. 52–60.

Dependenţa structurii şi rezistenţei la lumină a coloranţilor conţinînd fluor. II. Coloranţi de gheaţă

Iagupolski, L. M., Handelsman, L. Z. şi Soloduşenko, S. N. Ukr. Him. J., **32**, nr. 2, febr. 1966, p. 187–193.

COROZIUNE

Oxidarea oţelurilor Ni-Cr în mediu de bioxid de sulf la temperaturi înalte. Comportarea oţelului inoxidabil 15Cr 36Ni la temperaturi înalte, în mediu de bioxid de sulf, unul dintre componentele principale ale mediilor puternic corosive din industriile de celuloză, chimică şi textilă, are un deosebit interes, deoarece s-a constatat că tocmai această compoziţie cu un conţinut ridicat de nichel prezintă calităţi anticorosive pronunţate.
Supunînd acest oţel oxidării în mediu de bioxid de sulf la 1 000°C, timp de 18 ore, s-a constatat o creştere a greutăţii cu 12,9 mg/cm², ceea ce reprezintă o valoare acceptabilă. O dată cu creşterea temperaturii scad în aceste condiţii calităţile anticorosive ale oţelului. La aceeaşi temperatură, dar în mediu de bioxid de carbon, oxidarea oţelului 15Cr 36Ni decurge cu o viteză de trei ori mai mică.
Studiul structurii suprafeţei oxidate a oţelului a arătat că procesul de oxidare a componentelor acestui aliaj decurge selectiv, fiind mai pronunţat pentru fier şi nichel.

Vladimirova, M. G., Jeltuhin, D. V. şi Nijelski, V. F. J. Prikl. Him., **39**, nr. 1, ian. 1966, p. 132–137.

Studiul proceselor de oxido-reducere la interfaţa amalgam-electrolit cu ajutorul unei metode cu indicatori radioactivi. I. Coroziunea electrochimică a metalelor amalgamate în prezenţa unor agenţi de oxidare

Mádi, I. Magy. Kém. Folyóirat, **72**, nr. 1, ian. 1966, p. 30–39.

LACURI ŞI VOPSELE

Cu privire la mecanismul lăcuirii pe cale electroforetică. Pe baza unor considerente de cinetică la electrod s-a dedus următorul mecanism de separare anodică a lacurilor pe electrozi de fier polarizaţi anodic:
— Transportul la anod al anionilor polimeri ai liantului are loc prin convecţie din soluţie pînă la stratul-limită de difuziune; din stratul-limită, particulele sînt transportate mai departe, prin difuziune şi migrare, pînă la limita fazelor.
— La limita fazelor anod/electrolit au loc ca procese de electrod: degajarea de oxigen din apă ($H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2$) şi eventuale reacţii de oxidare electroorganice pe un strat pasiv, conducător de electroni. Ionii de hidrogen rezultaţi concomitent pot scădea pînă la pH = 2, valoarea pH-ului la limita de faze, la o densitate de curent de 2,5 mA/cm² şi un pH = 8 în interiorul soluţiei.
— Anionii polimeri transportaţi la anod reacţionează cu hidrogenul rezultat, cu formarea, la stratul-limită, a unui poliacid liber, care este insolubil şi coagulează.

În mod analog, la separarea catodică a lacurilor, cationii polimeri ai liantului sînt precipitaţi la stratul-limită bazic format prin dezvoltarea de hidrogen din apă.
Experienţele efectuate cu un electrod în formă de disc rotativ din fier confirmă « teoria filmului-limită acid/bază ».

Beck, F. Farbe Lack, 72, nr. 3, mart. 1966, p. 218–224.

Cu privire la influenţa răşinilor asupra desfăşurării uscării la lacurile de nitroceluloză

Kraus, A. Farbe Lack, 72, nr. 3, mart. 1966, p. 197–200.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Prepararea unor detergenţi sintetici biodegradabili din gudroane de lignit de temperatură joasă. Sînt descrise cercetările de laborator cu privire la prepararea alchilbenzenilor sulfonaţi din olefine normale extrase din gudroane de lignit de temperatură joasă. Pentru aceasta, gudroanele sînt separate în preababil de componentele acide şi bazice, iar uleiurile neutre (alcătuite din hidrocarburi aromatice, olefinice şi parafinice) sînt tratate cu uree în mediu de metanol. Aducţii cristalini formaţi cu hidrocarburile parafinice şi olefinice normale sînt separaţi prin distilare în vid şi apoi descompuşi cu apă. Materialul extras cu eter este distilat. Fracţiunea 170–300°C, care conţine hidrocarburile parafinice şi olefinice normale $C_{10} - C_{16}$, este folosit ca agent de alchilare a benzenului. Sulfonarea alchilbenzenilor rezultaţi se face cu SO_3.
Biodegradabilitatea alchilbenzenilor sulfonaţi după 23 zile are o valoare medie 99,52%, fiind de 100%, în 20 zile din 30 zile de testare. Aceste valori sînt în bună concordanţă cu specificaţiile din R. F. Germană, după care capacitatea de descompunere a detergenţilor anionici trebuie să fie cel puţin 80% (media aritmetică).

Berber, J. S., Rahfuse, R. V. şi Wainwright, H. W. Ind. Eng. Chem., Product Res. Develop., 4, nr. 4, dec. 1965, p. 242–247.

Unele caracteristici fizice ale soluţiilor neapoase de agenţi de suprafaţă. Pentru lămurirea mecanismului de stabilizare a spumelor în medii organice (plastifiant: dioctilftalat şi monomer hidrogenat de polistirenetilbenzen), s-au studiat tensiunea superficială, densitatea optică, viscozitatea şi compoziţia volumetrică a soluţiilor de agenţi activi de suprafaţă (alchilsulfonaţi şi alchilbenzensulfonaţi) în dizolvanţi organici.
S-a constatat că tensiunea superficială de echilibru se stabileşte în 80–100 min.
În soluţiile cercetate există structuri instabile, care variază puţin în timp. S-a ajuns la concluzia că soluţiile moleculare şi dispersiile brute ale agenţilor activi de suprafaţă cercetaţi în etilbenzen nu pot stabiliza spumele formate în acest dizolvant.

Tarakanov, O. G. şi Eremina, E. G. Kolloidn J., 28, nr. 1, ian-.febr. 1966, p. 127–130.

Studii tensiometrice ale unor compuşi organici cu privire la influenţa lor structurală asupra activităţii superficiale. S-a efectuat un studiu comparativ cu privire la activitatea superficială a unor serii de compuşi organici. Cercetîndu-se influenţa grupelor funcţionale, s-a constatat că activitatea superficială creşte în ordinea: PbCHO> $PbNH_2$> >PbCOOH>PbOH. Potenţialele de vîrf se deplasează de asemenea în aceeaşi ordine, spre valori catodice mai mari. Eterii manifestă o mai bună activitate superficial activă decît alcoolii şi fenolii corespunzători.
În privinţa influenţei izomerilor de poziţie, se constată că activitatea superficială a compuşilor depinde de poziţia grupelor substituente, în ordinea orto > meta > para. Potenţialele de vîrf sînt independente de poziţia grupelor substituente.
Poziţia grupelor funcţionale influenţează de asemenea activitatea superficială; activitatea superficială este mai mare cînd grupa funcţională este legată de nucleu decît atunci cînd este legată de o catenă avînd acelaşi număr de atomi de carbon.
De asemenea, cercetîndu-se influenţa creşterii numărului grupelor —OH (fenolice) şi $-NH_2$, s-a constatat că activitatea superficială descreşte cu creşterea numărului de grupe substituente în compuşii organici.

Gupta, S. L. şi Sharma, S. K., J. Indian Chem. Soc., 42, nr. 12, dec. 1965, p. 855–858.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Stabilizarea poliolefinelor de presiune joasă. Poliolefinele obţinute prin procedeele de polimerizare la presiune joasă sînt supuse, în prezenţă de oxigen şi sub influenţa căldurii şi luminii, unor degradări fizice şi chimice, care au drept urmare modificarea culorii, pierderea supleţei, fisurarea şi înrăutăţirea proprietăţilor fizice şi electrice. După o analiză detaliată a fenomenelor de degradare termică, care ecranează de multe ori cea mecanică, şi de degradare fotochimică se indică stabilizatorii pentru fiecare din aceste degradări, precum şi cei mai uzuali pentru fiecare poliolefină în parte. Rolul stabilizatorului constă în mărirea timpului de inducţie a procesului de oxidare, ceea ce determină o diminuare a gradului de degradare. Dacă mecanismul de acţiune a stabilizatorilor este destul de complicat, acţiunea lor este însă specifică. Dintre stabilizatorii cu acţiune specifică, contra degradărilor termice se recomandă antioxidanţii din clasa substanţelor fenolice, combinaţiile organice ale fosforului şi cele ale sulfului. O acţiune sinergetică stabilizatoare deosebită o prezintă amestecul format dintr-un antioxidant fenolic şi dilauriltiodipropionatul, care se recomandă mai ales în cazul polipropenei şi polibutenei.
În ceea ce priveşte negrul de fum, un agent cu proprietăţi antioxidante excelente, care ies în evidenţă mai ales în cazul degradărilor fotochimice, influenţa acestuia depinde de mărimea particulelor şi de valoarea *p*H-ului.

Menzel, S. Kunststoffe, 56, nr. 2, febr. 1966, p. 92–97.

ELASTOMERI

Reacţiile carbenelor cu polimeri nesaturaţi. Pe baza reacţiei dintre carbene şi o serie de elastomeri cu legături duble în catenă (polibutadiena şi poliizoprenul) s-au obţinut, pentru prima oară, polimeri ce conţin inele ciclopropanice cu substituenţi polari în ciclu.
Adiţia carbenelor la *cis*-1,4-poliizopren, *trans*-1,4-poliizopren, *cis*-1,4-polibutadiena şi 1,2-polibutadiena a fost efectuată prin intermediul reacţiei de descompunere a esterilor diazoacetici, catalizate de sărurile de cupru — în cazul carbetoxicarbenei sau carbmetoxicarbenei — sau al reacţiei dintre esterul etilic al acidului tricloracetic şi metoxidul de sodiu — în cazul diclorcarbenei.
Metoda propusă oferă posibilitatea introducerii unor grupe polare în catena polimeră, păstrîndu-se în acelaşi timp stereoregularitatea polimerului iniţial. Catena macromoleculară astfel formată conţine în locul dublelor legături, inele ciclopropanice, adiţia carbenelor avînd drept urmare schimbarea proprietăţilor fizico-mecanice ale elastomerilor amintiţi. Dintre acestea merită subliniată creşterea sensibilă a rezistenţei la rupere a polimerului, acesta păstrîndu-şi în acelaşi timp alungirea relativă.

Lişanski, I. S., Ţitohţev, V. A. şi Vinogradova, N. D. Vîsokomolekul. Soedin., 8, nr. 1, ian. 1966, p. 186–187.

Sinteza unor polimeri siloxanici prin policondensare hidrolitică. Cauciucurile siliconice se obţin de obicei prin polimerizarea diorganopolisiloxanilor ciclici în prezenţă de catalizatori acizi sau bazici, proces destul de complicat, care se desfăşoară în mai multe etape.
Se descrie o sinteză a polimerilor siloxanici prin policondensare hidrolitică a diorganodiclorsilanilor, care este mai simplă şi permite o valorificare practic completă a monomerului. Cauciucurile siliconice obţinute după această metodă au un conţinut mai redus de substanţe volatile şi o mai bună stabilitate termică. Prin faptul că permite obţinerea celor mai variaţi polimeri siloxanici (macromoleculari, cu molecularitate mică, compuşi heterosiloxanici), procedeul policondensării hidrolitice are interes atît teoretic cît şi practic.

Gruber, V. N., şi Pantschenko, B. I. Plaste Kautschuk, 13, nr. 2, febr. 1966, p. 97–98.

PRODUSE FITOFARMACEUTICE

Fungicidele şi calitatea merelor. La alegerea preparatelor fitofarmaceutice se ţine seama nu numai de eficacitatea lor biologică, ci şi de efectul lor asupra plantei şi calităţii producţiei. În acest scop s-a studiat influenţa fungicidelor zineb, captan şi oxiclorură de cupru (ca atare sau în amestec cu zineb) asupra compoziţiei biochimice a frunzelor şi fructelor la meri. La aceste preparate s-au adăugat — pentru distrugerea insectelor dăunătoare — 0,1% rogor şi 0,4% DDT, pulbere umectabilă.

S-a constatat că zinebul şi captanul influenţează favorabil conţinutul de vitamină C şi zaharuri din fructe, precum şi activitatea fermenţilor oxidativi (ascarbinoxidoza şi polifenoloxidoza). Rogorul şi DDT în prezenţa fungicidelor micşorează întrucîtva aciditatea fructelor, deşi ea este superioară celei a fructelor netratate.

Şibkova, N. Zaşcita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **11**, nr. 1, ian. 1966, p. 55–56.

Insecticide ciclodienice. IV. Sinteza şi structura izomerilor clorodanului

Büchel, K., Ginsberg, A. şi Fischer, R. Chem. Ber., **99**, nr. 2, febr. 1966, p. 421–430.

Eutobacterina în combaterea dăunătorilor din silvicultură

Plohih, V. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, **11**, nr. 1, ian. 1966, p. 40–41.

CHIMIE ANALITICĂ

Procedeu cromatografic complementar pe strat subţire şi gaz-lichid pentru analiza acizilor graşi. Se descrie un procedeu pentru analiza esterilor metilici ai acizilor graşi pe baza numărului de duble legături şi lungimea de catenă. După transformarea compuşilor nesaturaţi în aducţii metoxibrommercurici, clasele de compuşi saturaţi monoenoici, dienoici, trienoici, tetraenoici şi pentaenoic-hexaenoic combinat se separă prin cromatografie în strat subţire pe silicagel C, în decurs de o oră, cu amestec de heptan-dioxan 60: 40. După descompunerea aducţilor, lungimea de catenă în fiecare clasă de compuşi nesaturaţi se determină cu ajutorul cromatografiei de gaze.

White, H. B., jr. J. Chromatogr., **21**, nr. 2, febr. 1966, p. 213–222.

Cromatografie ascendentă în strat subţire. Se descrie un nou procedeu simplu pentru cromatografie ascendentă în strat subţire, care poate fi aplicat atît în scopuri analitice, cît şi preparative. Metoda nu implică folosirea unei aparaturi speciale şi poate fi combinată cu cromatografia de gaze, dînd rezultate bune la identificarea componentelor din amestecuri. Se dau cromatograme exemplificatoare.

Mehlitz, A. şi Minas, Th. Chemiker-Zg., **90**, nr. 3, febr. 1966, p. 67–69.

Obţinerea unui concentrat analitic la analiza telurului de înaltă puritate. În vederea obţinerii unui concentrat analitic, pentru efectuarea analizei telurului de înaltă puritate, s-a folosit extracţia impurităţilor cu ditizonă şi oxichinolină din soluţie amoniacală, în prezenţa ciclohexanolului. Cu excepţia aurului, impurităţile se extrag la pH=10, în proporţie de 95–100%. Aurul se extrage cu ditizonă în mediu acid. În extractul evaporat, care constituie concentratul în impurităţi, acestea se determină spectral, pînă la un conţinut de ordinul $10^{-5} - 10^{-7}$%.

Şcrobot, E. F., Taraian, M. G. şi Bleahman, A. A. Zavodsk. Lab., **32**, nr. 1, ian. 1966, p. 18.

Determinarea conductometrică a microgramelor de hidrogen fosforat în aer. S-a construit o celulă conductometrică, cu electrozi din platină, folosind drept electrolit o soluţie de clorură mercurică, pentru determinarea hidrogenului fosforat din aer. Aerul impurificat este trecut prin soluţia din celulă, unde hidrogenul fosforat reacţionează cu clorura mercurică, punînd în libertate acid clorhidric. Conductibilitatea electrolitului creşte proporţional cu conţinutul de acid şi, implicit, cu conţinutul de PH_3. Metoda permite determinarea unor cantităţi de PH_3 de ordinul p.p.m. în aer.

Greenfield, S., Moule, H. A. şi Perry, R. Analyst, **91**, nr. 1 078, ian. 1966, p. 10–14.

Metodă fotocronometrică de determinare a sulfaţilor. S-a elaborat o metodă chimică de determinare a sulfaţilor, bazată pe stabilirea timpului după care se atinge o anumită valoare a densităţii optice a soluţiilor de sulfaţi în decursul procesului de formare a sulfatului de bariu, precipitat prin adăugarea clorurii de bariu. S-a stabilit existenţa unei relaţii logaritmice între concentraţia sulfaţilor şi timpul de atingere a densităţii optice corespunzătoare. Precizia metodei fotocronometrice nu este inferioară celei gravimetrice.

Ponomareva, L. K. şi Sokolova, A. A. Zavodsk, Lab., **32**, nr. 1, ian. 1966, p. 16–17.

Determinarea spectrofotometrică a urmelor de calciu după separarea din soluţii concentrate de clorură de litiu cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Din soluţii de clorură de litiu 1–2 m s-a separat calciul folosind cationitul Wofatit CP şi efectuînd eluarea cu o soluţie NH_4Cl 1 m şi apoi spălînd coloana cu acid clorhidric. În eluat, calciul s-a dozat spectrofotometric, la 567 mμ, după adăugarea în soluţie a unei substanţe-tampon şi a crezolftaleronei. Sensibilitatea metodei este de 0,002 μg Ca/cm², iar limita determinării este de 10^{-4}% Ca. Metoda poate servi şi pentru determinarea calciului în alte metale alcaline.

Bosholm, J. Anal. Chim. Acta, **34**, nr. 1, ian. 1966, p. 71–77.

Dozarea acidului clorhidric obţinut la descompunerea termică a policlorurii de vinil. Pentru controlul stabilităţii termice a policlorurii de vinil se pot lua în considerare trei metode: metoda bazată pe schimbarea culorii răşinii, metoda gravimetrică (determinarea pierderii în greutate) şi determinarea cantitativă a produsului de degradare termică, acidul clorhidric. Dintre acestea, ultima metodă dă rezultatele cele mai bune, problema constînd numai în modul de determinare a cantităţilor, de multe ori infime, de acid clorhidric degajat.

Metoda propusă în lucrare constă în măsurarea continuă a conductibilităţii electrice a soluţiei de acid clorhidric, obţinută prin dizolvarea acidului, produs prin dehidroclorurare termică a probei de policlorură de vinil şi antrenat cu un gaz inert în celula conductometrică, unde este dizolvat în apă. Aparatura, pe cît de simplă pe atît de eficace, constă dintr-un cilindru de sticlă termostatat, pe fundul căruia se introduce o capsulă cu proba de analizat, aşezată deasupra admisiei gazului de spălare, care, înainte de a intra în cilindru, trece printr-o serpentină termostatată la aceeaşi temperatură.

Se discută precizia metodei, cît şi aplicarea ei la determinarea eficacităţii unei game întregi de stabilizatori pentru policlorură de vinil şi copolimerii clorurii de vinil.

Braun, D. şi Thallmaier, M. Kunststoffe, **56**, nr. 2, febr. 1966, p. 80–83.

Determinarea complexometrică şi polarografică a urmelor de cadmiu şi de zinc în nichel, cupru şi aluminiu după separare pe un anionit puternic bazic. Zincul şi cadmiul, în cantităţi de ordinul microgramelor, se pot separa de cantităţi de $10^4 - 10^5$ ori mai mari de nichel, cupru şi aluminiu, trecînd soluţiile respective peste un anionit puternic bazic, S8TM în forma Cl^-. Eluarea zincului se face cu soluţii diluate de acid clorhidric, iar a cadmiului, cu soluţii diluate de acid acetic. Determinarea cadmiului şi a zincului în eluat se face polarografic sau chelatometric. Eroarea relativă este de ± 1%.

Šimek, M. Chem. Listy, **60**, nr. 1, 1966, p. 74–77.

Noi indicatori de acid-bază. II. 1-(4'-Nitrobenzen)-2-acetilhidrazina. Această substanţă este un nou indicator adecvat pentru titrarea unor acizi slabi în soluţie acetonică sau etanolică cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu. El a fost folosit la titrarea unor acizi carboxilici, a Naftolului AS şi a 2,4-dinitrofenolului.

Légrádi, L. Magy. Kém. Folyóirat, **72**, nr. 1, ian. 1966, p. 19–20.

DIVERSE

Contribuţii la leşierea sub presiune a sulfurii de fier. II. Cinetica leşierii sub presiune a piritelor. S-a cercetat leşierea sub presiune a piritelor în soluţii de acid sulfuric urmărindu-se variaţia randamentului de leşiere, în funcţie de presiunea parţială a oxigenului, granulaţia materialului, concentraţia iniţială a piritei în suspensie şi a acidului sulfuric, viteza de agitare şi temperatura.

S-a cercetat de asemenea influenţa prezenţei ionilor Fe^{3+} şi Cu^{2+} asupra sistemului. Se dau diagramele variaţiei tuturor parametrilor, studiul fundamentînd din punct de vedere teoretic şi practic procedeul leşierii sub presiune a piritelor.

Gerlach, J., Hähne, H. şi Pawlek, F. Erzmetall, **19**, nr. 2, febr. 1966, p. 66–74.

Noi materiale refractare pentru metalurgia neferoasă

Vipşiţki, L. Rudî i Metale Niezelazne, **11**, nr. 1, ian. 1966, p. 39–42.

Chimicale – cauze ale cancerului

Weisburger, J. H. şi Weisburger, E. K. Chem. Eng. News., **44**, nr. 6, febr. 1966, p. 124–142.

Ştiri din întreprinderi

În prezent, 98% din producţia de sodă calcinată a Uzinelor sodice — Govora este de calitate superioară şi extra şi tot atîta sodă caustică de calitatea I şi superioară. Aceasta se datoreşte în bună parte activităţii de cercetare care se dezvoltă neîncetat. Anul acesta cercetătorii urmăresc, printre altele, valorificarea superioară a leşiilor finale rezultate din procesul tehnologic în scopul obţinerii de carbonat de calciu şi clorură de amoniu şi obţinerii silicagelului din silicat de sodiu.
Atenţia cercetătorilor se îndreaptă, de asemenea, spre creşterea conţinutului de substanţă activă (hidroxid de sodiu), reducerea impurităţilor şi îmbunătăţirea protecţiei anticorosive.

★

Atenţia colectivelor Fabricii de antibiotice— Iaşi se îndreaptă tot mai mult spre îmbunătăţirea calităţii produselor destinate exportului. Aşa, de exemplu, la tetraciclină, prin introducerea unei uscări duble, s-a redus procentul de umiditate de la 20 la 13%, iar la eritromicină, prin recristalizarea produsului, se obţin indici superiori la solubilitate. La penicilină prevederile pentru toxicitate îndeplinesc pretenţiile farmacopeelor celor mai exigente.
În acest an se vor mai oferi la export produsele: moldamin, penicilină potasică de 5 000 000 u.i. şi penicilină sodică de 5 000 000 u.i. cu indici calitativi superiori. În următorii ani ai cincinalului se vor pregăti noi antibiotice de semisinteză ca: semisint, lactobionat de eritromicină etc. Pentru îmbunătăţirea calităţii produselor se prevede mecanizarea operaţiilor de condiţionare, iar în vederea prezentării produselor s-au realizat ambalaje în limbi străine pentru toate sortimentele prevăzute în nomenclator.

★

La sectorul de produse galenice al Fabricii de antibiotice — Iaşi s-au efectuat probe tehnologice la saprosan (unguent) formulă nouă; saprosan (gel) şi bromocet (unguent) pentru uz veterinar. Se pregătesc probe pentru alte două produse noi: efisol (unguent) şi heparină (unguent).

★

Introducerea mecanizării şi automatizării este o preocupare permanentă a colectivelor Fabricii de antibiotice — Iaşi. Printre realizările mai importante amintim: introducerea tunelului de uscare în procesul de producţie la secţia a II-a cu funcţionare în flux continuu; montarea unor utilaje noi la subsecţia extracţie de la secţia I; automatizarea reglării temperaturii la camerele termostat; instalaţii de măsură la subsecţia fermentare şi extracţie hormoni steroizi etc.
În cursul acestui an se vor mecaniza descărcarea şi transportul fenolului şi amoniacului; se vor realiza automatizarea adaosului de antispumant la fermentatoarele de regim, precum şi semnalizarea automată la centrala termică a depăşirii volorilor admise pentru variaţia presiunii aburului în secţiile de producţie etc.

★

Ca urmare a activităţii de cercetare, la Uzina «Carbosin» din Copşa Mică a fost îmbunătăţită calitatea negrului de fum «carbomet», a indicelui de iod, prin folosirea aerului suplimentar în tehnologia de producţie a negrului de fum. Soluţiile aplicate au contribuit la creşterea indicelui de iod de la 5,8 la 9,6%. În studiu se află recuperarea acidului sulfuric rezidual de la secţia «Stiplex» prin transformarea lui în sulfat de amoniu. De asemenea, sînt efectuate cercetări menite să ducă la îmbunătăţirea calităţii plăcilor de Stiplex mate prin folosirea coloranţilor şi a pigmenţilor.

★

La uzina de lacuri şi vopsele «Transilvania» — Oradea s-a amenajat o staţie de omogenizare şi recirculare a galbenului şi verdelui de crom, înlocuindu-se spălarea prin decantare cu spălarea prin filtrare, ceea ce aduce un spor lunar la verdele de crom de 12 t, iar la galbenul de crom de 25 t şi o creştere a productivităţii muncii cu 5%.

Informaţii economice

La Combinatul chimic de la Novomoskovsk a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea acetilenei cu o capacitate de producţie de 110 t/zi. Ca materie primă se foloseşte gazul natural. Producţia de acetilenă este destinată fabricării clorurii de vinil. Procedeul de obţinere a acetilenei este S.B.A.

★

La nivelul anului 1970, zăcămintele de gaze naturale din Siberia vor acoperi o cincime din necesarul de gaze naturale al Uniunii Sovietice. Planul cincinal prevede că în anul 1970 27 miliarde m^3 gaze naturale din această regiune vor fi distribuite prin conducte în partea de vest a Uniunii Sovietice, alimentînd Leningradul, Moscova şi regiunile din nord-vestul Uniunii Sovietice.

★

Producţia de detergenţi a Uniunii Sovietice va creşte de aproape cinci ori în perioada 1966—1970, iar cea de acizi graşi sintetici de două ori în aceeaşi perioadă.

★

În India a fost recent pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea superfosfatului cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an, pe baza unor proiecte din R. F. Germană. Majoritatea utilajelor necesare acestei instalaţii, precum şi celei de acid sulfuric aferente au fost realizate de industria constructoare de maşini din India.

★

La Prestina, în R. S. F. Iugoslavia, pe baza unui contract recent încheiat cu Montecatini, se va construi un mare complex de îngrăşăminte chimice. În profilul acestui complex industrial figurează o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 109 000 t/an, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 178 000 t/an şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 274 000 t/an. O parte din utilajele necesare vor fi livrate de un grup de firme italiene. Complexul de la Prestina este a doua mare instalaţie contractată cu Montecatini, care acum doi ani a pus în funcţiune o serie de instalaţii la Lukavac.

★

În cursul ultimului plan cincinal (1961—1965) producţia industrială globală a R. P. Ungare a crescut cu 47%. Investiţiile în industrie s-au cifrat la 86 miliarde forinţi. 64% din creşterea producţiei a fost realizată ca urmare a creşterii productivităţii muncii. Producţia industriei siderurgice a crescut cu 31%, iar cea a construcţiilor de maşini cu 59%. Producţia industriei chimice a înregistrat cel mai rapid ritm de dezvoltare, şi anume 91%.

★

La Oswiecim, în R. P. Polonă, se măreşte capacitatea de producţie a halei de

electroliză recent construite de la 25 000 la 43 500 t clor/an.

★

În R. D. Germană, în cadrul complexului petrochimic de la Schwedt se construieşte o instalaţie pentru fabricarea acrilonitrilului cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, al cărui cost este estimat la 10 mil. dolari. Livrarea instalaţiei va fi asigurată de grupul francez ENSA, iar procedeul folosit este Sohio. Acelaşi grup construieşte, pe aceeaşi platformă industrială, o instalaţie de 305 000 t/an acid azotic, care apare a fi cea mai mare din lume, precum şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 528 000 t/an. Anul trecut, grupul E.N.S.A. a pus în funcţiune în R. P. Bulgaria o instalaţie similară de fabricare a nitrilului acrilic, folosind de asemenea procedeul Sohio.

★

În R. P. Polonă s-a experimentat folosirea amoniacului lichid ca îngrăşămînt de iarnă. Aplicarea amoniacului s-a făcut pe terenuri acoperite cu zăpadă. Randamentele de culturi realizate pe terenuri astfel îngrăşate s-au dovedit a fi cu 10% mai mari decît în cazul aplicării amoniacului în primăvară sau vară.

★

Uzina chimică Zorka, din Subotica, R. S. F. Iugoslavia, a început să producă în acest an două noi produse: fosfat dicalcic şi sulfat cromic, din fiecare cîte 6000 t/an. Jumătate din producţie este destinată exportului. De asemenea, în cadrul aceleiaşi uzine va intra în funcţiune şi o instalaţie pentru fabricarea bioxidului de sulf lichid, cu o capacitate de producţie de 6 000 t/an.

★

Uniunea Sovietică a achiziţionat din Anglia 10 granulatoare-uscătoare pentru fabricarea superfosfatului dublu, fiecare avînd o capacitate de producţie de 10 t/h.

În R. P. Polonă se construieşte, cu concursul unor firme engleze, o instalaţie pentru fabricarea a 900 t/zi superfosfat triplu granulat, cu posibilitatea de trecere la fabricarea a 1 200 t/zi îngrăşăminte complexe. Această instalaţie se construieşte la Gdansk.

★

O altă uzină de îngrăşăminte fosfatice care urmează a intra în funcţiune în anii 1969—1970 se prevede a avea o capacitate de producţie de 400 000 t/an superfosfat.

★

Industria de săruri de potasiu a R. D. Germane s-a dezvoltat în ultimii ani ocupînd unul dintre primele locuri în lume. Rezervele de zăcăminte de săruri de potasiu sînt estimate în prezent la 20 miliarde t. Producţia de săruri de potasiu, consumul şi exportul în perioada 1955—1964, exprimate în mii t K_2O, au fost următoarele:

Anul	Producţie	Consum	Export
1955	1 552	425	1 001
1956	1 556	445	966
1957	1 604	463	976
1958	1 650	519	986
1959	1 644	523	1 041
1960	1 666	497	1 092
1961	1 675	513	1 047
1962	1 752	511	1 147
1963	1 845	545	1 161
1964	1 857	539	1 218

În ceea ce priveşte consumul pe hectar, R. D. Germană deţine unul dintre primele locuri în lume. Consumul mediu este de 82,3 kg K_2O/ha. Din punctul de vedere al exportului, R. D. Germană este o mare exportatoare de săruri de potasiu. În anul 1964, 60% din export a fost destinat ţărilor socialiste, 37% — ţărilor din vestul Europei, 1% — Africii de Sud şi 2% — Asiei.

★

Programul de dezvoltare a industriei chimice din India prevede crearea de noi capacităţi de producţie atît în industria anorganică, cît şi în cea organică. Majoritatea instalaţiilor prevăzute a se realiza în anii ce urmează vor fi importate, industria constructoare de maşini neputînd acoperi varietatea mare de utilaje chimice. În India, în prezent se construiesc recipiente pentru presiune hidrostatică şi supraspresiuni mici, compresoare de maximum 30 m³/min, pompe centrifugale obişnuite şi armături numai pentru presiuni mici. Recipientele pentru gaze lichefiate, utilajele din oţeluri speciale, armăturile de presiune, pompele speciale pentru fluide corosive neputîndu-se realiza, constituie un obiect de import.

★

În R. S. Cehoslovacă, pe o suprafaţă de peste 100 ha se construieşte un mare combinat pentru prelucrarea cărbunelui din bazinul Sokolov. În cadrul acestui combinat se construiesc o centrală termică, o fabrică de brichete, o uscătorie de cărbune şi o uzină de gaze. Acest mare complex va livra industriei chimice acid sulfuric, gudroane, amoniac, fenol etc.

★

Capacitatea mondială de producţie a anhidridei ftalice la sfîrşitul anului 1965 este estimată la 984 600 t, iar prin investiţiile în curs de realizare se apreciază că va creşte cu încă 150 100 t, pînă la sfîrşitul anului 1966. În tabelă se indică capacităţile de producţie, pe ţări şi continente, în anul 1965, în t/an, sporul de capacitate pînă la sfîrşitul anului 1966 şi ponderea pe care o ocupă *o*-xilenul ca materie primă în fabricarea anhidridei ftalice, la sfîrşitul anului 1966. La Plock, R.P. Polonă, s-a construit o instalaţie Clauss pentru extragerea sulfului din produse petroliere. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 10 000 t/an şi va livra sulf sub formă de paiete. Tot la începutul acestui an va intra în funcţiune, la aceeaşi rafinărie, instalaţia de cracare catalitică.

★

În R. S. F. Iugoslavia se construieşte o instalaţie pentru extragerea morfinei din capetele de mac. Pînă acum această materie primă era exportată în principal în Olanda.

★

În actualul plan cincinal consumul de îngrăşăminte chimice al R. P. Polone va creşte de peste 2,5 ori. Conform prevederilor, la nivelul anului 1970, consumul total de îngrăşăminte, exprimat în elemente nutritive, va atinge 135 kg/ha, totalizînd 2 725 000 t, faţă de 56 kg/ha, respectiv 1 107 000 t în anul 1965.

★

Uzina de îngrăşăminte de la Prahovo, din R. S. F. Iugoslavia, va livra 1 000 000 t îngrăşăminte pe bază de fosfor în cadrul contractului încheiat pentru următorii cinci ani cu organizaţiile economice de import din R. P. Polonă.

	1965	1966	*o*-xilen la sfîrşitul anului 1966, %
Europa	510 300	118 000	
din care:			
R. F. Germană	125 000	57 000	70
Anglia	75 000	16 000	37
Italia	70 000	—	66
Franţa	63 500	—	53
Belgia	20 000	—	—
Olanda	16 400	6 000	50
Spania	8 400	—	0
Austria	7 200	8 000	53
Elveţia	4 800	—	0
Suedia	4 100	7 000	64
Danemarca	3 600	—	0
R. D. Germană	33 500	18 000	54
R. P. Polonă	20 600	—	0
R. S. Cehoslovacă	13 500	—	0
R. P. Ungară	3 000	—	0
America de Nord	312 000	9 500	
din care:			
S.U.A.	300 000	—	28
Canada	12 000	9 500	44
America de Sud	19 200	3 000	
Japonia	129 000	3 600	52
Australia	10 500	—	0
Africa de Sud	3 600	3 600	0
India	—	12 400	30
Alte ţări	143 100	19 600	

În industria materialelor plastice, anul 1965 a reprezentat în toate ţările o creştere atît a consumului, cît şi a producţiei. Dintre sortimente, primul loc este disputat între polietilenă şi policlorură de vinil, urmate în general de polistiren. În S.U.A., de exemplu, producţia de polietilenă a atins în anul 1965 1 350 000 t, ocupînd primul loc, cea de răşini vinilice 1 035 000 t, iar cea de polistiren 900 000 t. Deşi cei mai mari indici anuali de creştere i-au atins polipropilena şi poliuretanii (37%), nivelul producţiei acestora a fost de 166 500 t pentru prima şi, respectiv, 24 750 t pentru cea de-a doua. Producţia de poliesteri a atins 180 000 t, marcînd o creştere de 25% faţă de anul 1964.
În Japonia, primul loc îl ocupă policlorura de vinil, cu o producţie de 540 000 t în 1965, respectiv cu un indice de creştere de 15% faţă de anul 1964. Polietilena, cu un indice de creştere mult mai mare (33,6%), ocupă locul al doilea, cu 382 500 t, iar locul al treilea îl ocupă răşinile pe bază de uree, cu o producţie de 270 000 t. Polistirenul ocupă locul al patrulea, cu o producţie de 102 500 t.
În Anglia, primul loc îl ocupă, ca şi în S.U.A., polietilena, cu o producţie de 230 500 t în anul 1965. Policlorura de vinil ocupă locul al doilea, cu o producţie de 183 000 t. Locul al treilea este ocupat, ca şi în Japonia, de aminoplaste, cu o producţie de 116 000 t/an, iar locul al patrulea de polistiren, cu o producţie de 90 500 t/an. Răşinile fenolice şi alchidice, fiecare cu cîte o producţie de 65 000 t/an, sînt urmate de poliacetatul de vinil (27 500 t/an) şi apoi de poliesteri şi poliuretani. Producţia de polipropilenă a atins în anul 1965 19 500 t/an.

★

La Cessinetta, în Italia, se construieşte o uzină de răşini sintetice. Investiţia se ridică la 1,2 miliarde lire. Uzina va fabrica anual 11 000 t poliuretan/an şi 5 500 t poliesteri/an. Uzina va intra în producţie la sfîrşitul anului 1966.

★

În R. P. Ungară se construieşte o uzină de insecticide cu o capacitate de 30 000 t/an. Echipamentul industrial al noii uzine va fi livrat de firma britanică Sturtevant Engineering Co.

★

Pe baza indicaţiilor publicate de serviciile de previziune ale industriei petrochimice, India va dispune la sfîrşitul celui de-al patrulea plan cincinal, adică în anul 1970, de următoarele capacităţi de producţie:

Polietilenă	120 000 t/an
Polipropilenă	10 000 t/an
Policlorură de vinil	110 000 t/an
Poliamide	28 000 t/an
Poliesteri	20 000 t/an
Polivinil alcool	10 000 t/an
Cauciuc sintetic	120 000 t/an
Alcool etilic	315 000 t/an
Benzen	174 000 t/an
Detergenţi	20 000 t/an

Crearea de noi complexe petrochimice este prevăzută la Bombay, Barauni, Koyali, Haldia şi Madras. De asemenea, se prevede extinderea instalaţiilor existente.

COMPRIMAREA GAZELOR SAU POMPAREA LICHIDELOR FĂRĂ CONTAMINARE DE CĂTRE ULEIUL DE UNS

Problema necontaminării fluidelor vehiculate de compresoare de gaz sau pompe de lichide, deşi nu este nouă, devine din ce în ce mai acută datorită dezvoltării rapide a tehnicilor moderne. O soluţie care prezintă avantaje de eficacitate şi rentabilitate este compresorul sau pompa cu membrană metalică cu comanda hidraulică. În aceste maşini, aspiraţia şi comprimarea fluidului vehiculat sînt asigurate de o membrană metalică subţire comandată hidraulic, astfel încît contactul cu lubrifiantul este evitat. Piesele în contact cu fluidul vehiculat pot fi construite din materiale rezistente la coroziune. Deoarece membrana metalică este menţinută în echilibru de presiunea de o parte şi de alta a celor două feţe, se pot realiza presiuni chiar pînă la 2 000 kg/cm².
Aceste pompe sau compresoare speciale pot fi aplicate în cele mai diverse domenii: comprimarea gazelor provenite de la distilarea aerului lichid, a aerului pentru scopuri chirurgicale sau pentru scafandri, a unor gaze inflamabile, a oxigenului, a bioxidului de carbon, a unor gaze corosive din industria chimică, apoi în domeniul energiei atomice (de exemplu la acceleratoarele de particule, lichefierea heliului, pomparea apei grele la camere cu bule), în domeniul astronauticii şi al rachetelor, în domeniul hiperpresiunilor etc.
Societatea de compresoare cu membrană Corblin, care are rol de pionierat în acest domeniu, studiază în prezent, într-un acord de cooperare tehnică cu alte societăţi europene, realizarea unui compresor cu membrană pentru presiuni de 4 000 şi 10 000 kg/cm².
Această societate a pus recent pe piaţă şi compresoare «seci» de concepţie mixtă, primele etaje fiind din segmente de teflon, iar etajele de presiune înaltă fiind cu membrană. Maşinile prezintă avantajele celor două tipuri de compresoare: realizarea unor debite importante de gaz sub presiuni ridicate.

Cărţi noi

TEODORESCU, C.

Cartea operatorului de la clorurări organice. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965, 208 p., 49 figuri, 45 tabele.

Destinată cadrelor tehnice cu pregătire medie care lucrează în instalaţiile de sinteză a compuşilor organici cloruraţi, această carte cuprinde foarte multe date legate direct de practică, care servesc pentru completarea cunoştinţelor şi ridicarea calificării maiştrilor şi operatorilor din acest sector. Fiecare tehnologie aplicată în industrie pentru clorurarea compuşilor organici este studiată într-un capitol separat, dezvoltarea acestora fiind în funcţie de complexitatea procesului şi de importanţa sa. Astfel, tehnologia de clorurare a acetilenei pentru obţinerea tetracloretanului sau a tricloretilenei ocupă un spaţiu mult mai redus decît cel consacrat hidroclorurării acetilenei sau clorurării alcoolului etilic, aceste ultime procedee fiind de mai mare importanţă industrială la noi.
Pentru o cunoaştere mai bună a tehnologiei se prezintă mai întîi proprietăţile produsului care se urmăresc a fi obţinute. Astfel, rezultă calitatea ce se doreşte a fi realizată, precum şi influenţa diferitelor impurităţi, uşurînd mult aprofundarea aspectelor tehnologice ce sînt descrise pe larg ulterior. Trebuie precizat că nu se fac descrieri de aparate, care ar fi îngreuiat urmărirea şi însuşirea procesului, insistîndu-se în mod deosebit asupra schemei tehnologice.
Influenţa calităţii materiilor prime şi, mai ales, a fiecărui factor care intervine în tehnologie este foarte atent prezentată. Se descrie mersul operaţiilor şi se precizează valorile optime ale fiecărui factor tehnologic la fiecare operaţie în parte. După cunoaşterea condiţiilor optime, se analizează în mod special efectul nerespectării acestor condiţii, influenţa asupra desfăşurării operaţiilor şi, mai ales, asupra calităţii produsului finit. Modul de remediere a abaterilor de la condiţiile optime stabilite, pentru desfăşurarea procesului tehnologic în condiţii bune, constituie de asemenea o preocupare.
Dacă aspectele legate de coroziune nu reprezintă un subiect dezvoltat în mod special, valorificarea subproduselor constituie o problemă căreia i se acordă o atenţie deosebită.

Ar fi fost necesar să fie prinse în lucrare şi unele aspecte tehnico-economice importante, care ar fi contribuit la completarea unei priviri de ansamblu a acelor cărora le este destinată cartea.

SOARE, S.

Procese şi aparate în industriile de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimică. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965, 370 p., 204 figuri, 31 tabele.

Apariţia în ultimul timp în literatura noastră tehnică a numeroase lucrări originale sau traduse consacrate proceselor şi aparatelor din industria chimică, petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului nu constituie un fapt întîmplător. Necesitatea de a stăpîni bine aparatura modernă din noile instalaţii industriale a impus cadrelor noastre tehnice o documentare continuă, care să nu aibă numai un rol de informare, ci să asigure acestora dobîndirea tuturor cunoştinţelor necesare. De aceea, orice nouă carte apărută la noi în acest domeniu este privită cu mult interes.
Cartea de faţă, destinată de fapt studenţilor care se specializează în construcţia de utilaje pentru industria petrolieră şi petrochimică, nu are aspectul unui manual didactic. Autorul a urmărit să cuprindă un bogat material teoretic, şi pe baza acestuia să dezvolte metodele de calcul al diverselor aparate. De aceea la fiecare tip de procese se studiază foarte dezvoltat procesele fizice şi mecanice care au loc, după care se trece la stabilirea principiilor care constituie baza de calcul. În acest mod, o cunoaştere aprofundată a procesului ce are loc şi a funcţionării aparatului respectiv poate fi bine însuşită de cei interesaţi. Dar aceste date nu servesc numai pentru formarea viitorilor ingineri, ci, prin modul cum sînt alcătuite, constituie un material util pentru inginerii care au de realizat asemenea aparate în industrie. Elementele de bază pentru calculul acestora sînt cuprinse în carte şi trebuie considerate complete pentru aparatele folosite în procesele difuzionale şi termice. Această parte a cărţii constituie un preţios material pentru proiectanţi şi tehnologi. Procesele hidrodinamice şi cele mecanice sînt studiate mai restrîns, materialul cuprins putînd servi numai pentru o apreciere sau o dimensionare orientativă a aparatelor necesare în aceste procese.
Oprindu-ne asupra proceselor difuzionale, trebuie remarcat că sînt analizate în mod cu totul special distilarea, fracţionarea, absorbţia — desorbţia şi extracţia lichid-lichid. Pentru alte procese din această clasă materialul este mai puţin complet, procesele studiate situîndu-se, după dezvoltarea acordată, în următoarea ordine descrescîndă: adsorbţia, cristalizarea, uscarea. Trebuie totuşi reţinut faptul că pentru procesele situate în prima categorie fundamentarea teoretică şi elementele de calcul al aparaturii sînt foarte clar expuse şi constituie un material complet în acest domeniu.
Procesele termice studiate de autor sînt bine şi pe larg prezentate în carte, fiind cuprinse însă numai schimbătoarele de căldură şi cuptoarele tubulare. Dacă numărul tipurilor de aparate este restrîns, în schimb pentru fiecare dintre acestea se expune un foarte bogat material referitor la calculul termic şi la calculul hidraulic, ceea ce constituie un merit al cărţii.

RALEA, R. şi POPA RANG, A.

Chimia şi structura combinaţiilor complexe. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965, 269 p., 50 figuri, 20 tabele.

Există unele domenii în care materialul documentar este atît de vast încît cuprinderea integrală a acestuia este practic imposibilă. Unul dintre aceste domenii este cel al combinaţiilor complexe, care au constituit obiectul unor studii deosebit de ample în ultimele trei sferturi de veac. Meritul savanţilor care s-au străduit să elucideze structura acestor combinaţii este acela că au adus o contribuţie esenţială la cunoaşterea legăturilor chimice şi la stabilirea structurii moleculare. Astfel, s-a dezvoltat studiul legăturilor coordinative, noţiunile de structură în spaţiu a compuşilor chimici care au avut un rol fundamental în această direcţie. Prin formarea combinaţiilor complexe a fost studiat bine procesul dizolvării, iar cele mai diferite procese catalitice au fost cercetate şi cunoscute cu ajutorul complecşilor ce iau naştere în cursul acestor procese.
Din cele arătate rezultă că sarcina autorilor nu a fost tocmai uşoară pentru a putea cuprinde într-o lucrare de sinteză măcar cele mai importante realizări în acest domeniu, cu atît mai mult cu cît în literatura noastră de specialitate nu au apărut decît unele traduceri.
Teoria clasică a coordinaţiei, amplu dezvoltată, serveşte pentru cunoaşterea diverselor tipuri de combinaţii coordinative, iar izomeria optică, datorită căreia s-a putut cunoaşte structura acestor combinaţii, este dezvoltată în mod deosebit. Pentru cunoaşterea concepţiilor moderne asupra moleculelor, autorii au consacrat aproape 40% din întreaga lucrare. Este evident că ei au dezvoltat la nivel superior cele mai noi cunoştinţe despre formarea moleculelor, despre legăturile chimice. Desigur, legăturii covalente i se acordă cea mai mare atenţie, aceasta avînd primă importanţă pentru acest domeniu.
Dezvoltarea specială a teoriei cuantice a valenţei, precum şi introducerea în calcule de chimie cuantică sînt binevenite. Meritul autorilor este acela că au cuprins, alături de un foarte bogat material privitor la structura acestor combinaţii complexe, şi un vast material referitor la alte tipuri de legături chimice şi la structura moleculară în general.
Partea a doua a cărţii, consacrată combinaţiilor coordinative de tipuri speciale, care au mare importanţă practică, ocupă un spaţiu mult mai limitat. Sînt arătate structurile lor, modul de obţinere — preparare, proprietăţile şi aplicaţiile lor. Tocmai aceste aspecte aplicative ar fi fost nimerit să fie mult dezvoltate, subliniind în fiecare caz şi «contribuţia» combinaţiilor complexe. Într-o carte în care aspectele de structură a moleculelor sînt foarte bine dezvoltate, ar fi fost necesar să se arate şi modul de formare, precum şi rolul complecşilor în procesele catalitice, pentru care există numeroase lucrări recente (de exemplu, cu privire la complecşii metal-olefinici). Studierea acestor aspecte este deosebit de importantă şi ar contribui la cunoaşterea aprofundată a catalizei. Rolul complecşilor interni în metodele moderne de volumetrie justifică consacrarea unui capitol special pentru complexometrie. Dezvoltarea unui studiu al complecşilor formaţi cu otrăvurile pe catalizatori ar fi fost foarte utilă, precum şi o amănunţită analiză a acvocomplecşilor, a căror importanţă teoretică şi practică este foarte mare. Evident, acest vast material ar ocupa un volum mare şi nu ar fi greşit ca în ediţia viitoare cartea să apară în două volume, care să poată cuprinde toate aspectele, precum şi un amplu studiu asupra stabilităţii termodinamice a acestor combinaţii.
Autorii citează nenumărate lucrări de studii făcute cu privire la combinaţiile complexe, dar din păcate nu apar indicaţiile bibliografice respective, care ar fi fost de mare folos pentru cei interesaţi. Credem că într-o viitoare ediţie se vor dezvolta şi sublinia în mod special lucrările şi contribuţiile meritorii ale cercetătorilor noştri în acest domeniu. Apariţia unei a doua ediţii, mai dezvoltată, ar trebui să nu sufere întîrziere, deoarece lucrarea prezintă mult interes.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136— 402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Telex 243 — Cendocchim. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

ABONAŢI-VĂ LA:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20, în contul de virament nr. 0136402-17, Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL ESTE:

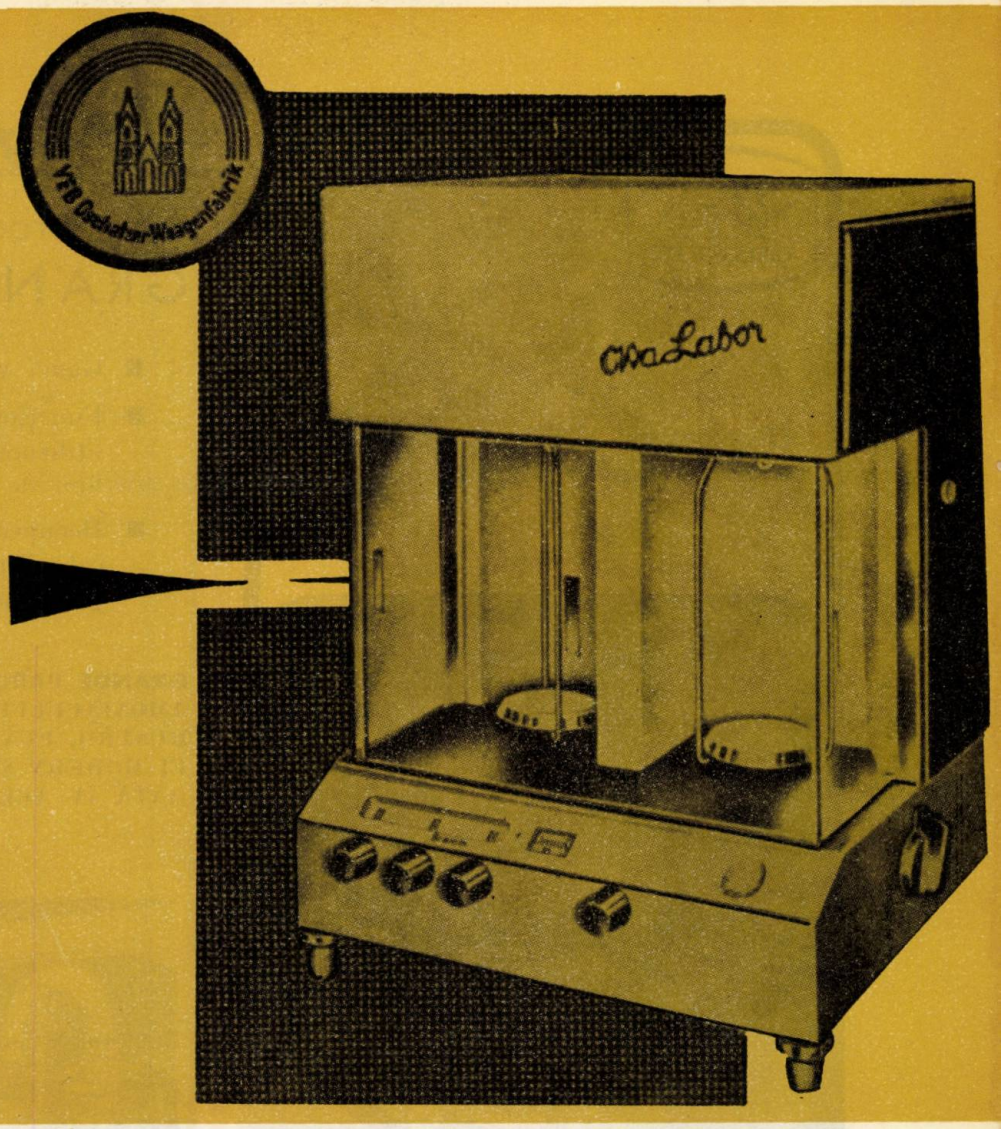
REVISTA DE CHIMIE
LEI 160 (apariţie lunară)

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
LEI 160 (apariţie lunară)

MATERIALE PLASTICE
LEI 150 (şase apariţii)

Balanţe de precizie „OWA-LABOR"

Seria standardizată de tipuri 705 — 02 la 705 — 05



Această serie de tipuri s-a realizat în condiţiile unei standardizări maxime. Ea cuprinde patru tipuri cu caracteristici tehnice de măsurare diferite, ceea ce permite utilizarea acestor balanţe în diverse scopuri. Balanţele se pot folosi la determinarea unor greutăţi necunoscute şi la efectuarea unor cîntăriri comparative. Cîntăriri de precizie pînă la greutatea maximă de 200 g. Greutăţile se aplică în mod mecanic.
Marile avantaje ale acestor balanţe asigură o cîntărire rapidă şi exactă.

EXPORTATOR:

Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H.
Berlin C. 2,
Schicklerstrasse 7

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

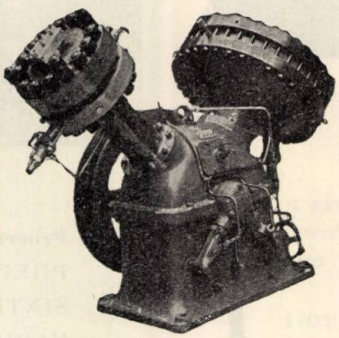
INDUSTRII CHIMICE

COMPRESOARE CU MEMBRANĂ
pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oţel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze

periculoase sau radioactive

COMPRESOARE
şi
POMPE DE CIRCULAŢIE
cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



CORBLIN

78—90 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19

FRANCE

Telex. 25905. Corblin Paris

ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ
pentru orice lichide, toate presiunile, cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide

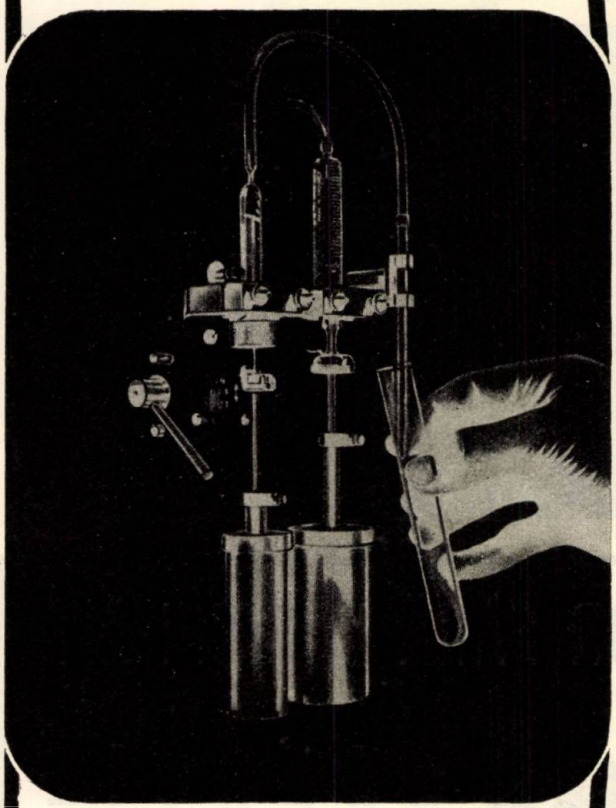
periculoase sau radioactive.

POMPE DOZATOARE
cu membrană la toate presiunile.

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ
amplitudine şi frecvenţă reglabile.

GRIFFIN

Distribuirea automată și diluția probelor Griffin Diluspence



Un domeniu larg pentru prelucrarea, diluarea și dispersia precisă a probelor. Șapte unități diferite, inclusiv una specială pentru testele de oxihemoglobină și cianomethemoglobină.
Pentru detalii complete și literatură descriptivă scrieți la

GRIFFIN & GEORGE LTD

Modern Laboratory Equipment

EALING ROAD WEMBLEY ENGLAND

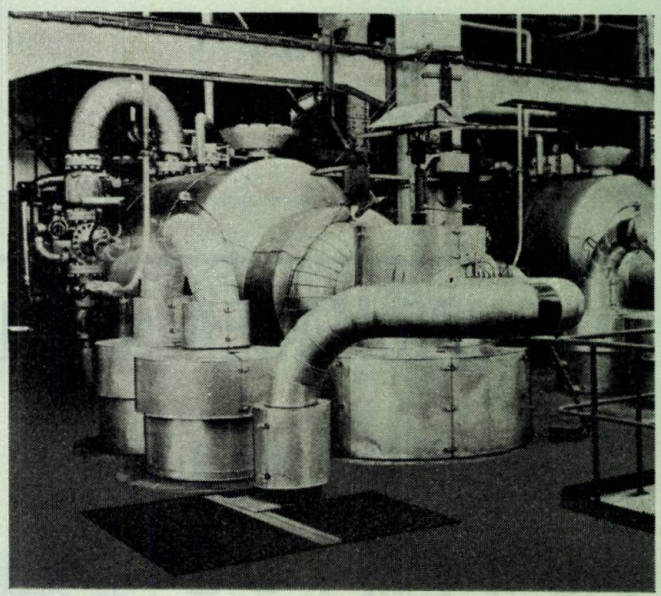
SINTEZA AMONIACULUI

după procedeul

GRANDE PAROISSE

- Gamă vastă de capacităţi
- Funcţionare la presiune joasă permiţînd utilizarea de compresoare centrifuge pentru linii de capacitate mare
- Recuperarea de calorii la nivel termic ridicat, permiţînd obţinerea de performanţe energetice excepţionale

GRANDE PAROISSE, SPECIALIZATĂ ÎN SINTEZA AMONIACULUI DE LA NAŞTEREA ACESTEI INDUSTRII, PUNE LA DISPOZIŢIA DV. PROCEDEUL EI MODERN ŞI EXPERIENŢA EI DE LUNGĂ DURATĂ ÎN ACEST DOMENIU.



Procedee pentru :
PREPARAREA GAZULUI DE SINTEZA
SINTEZA AMONIACULUI
FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

GP 31-66

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY. PARIS (FRANCE) TEL. 468.44.30

ASOCIAȚIA MĂRCILOR
DE PRODUSE
FARMACEUTICE
ȘI CHIMICE

117 BERLIN. TELEX 011674. REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

MEDICAMENTE

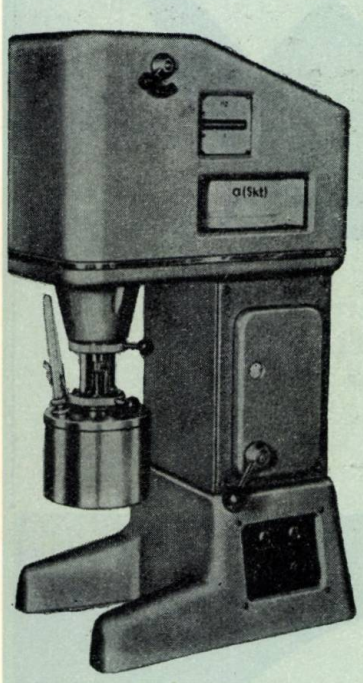
verificate prin control de stat

încercate pe cale științifică

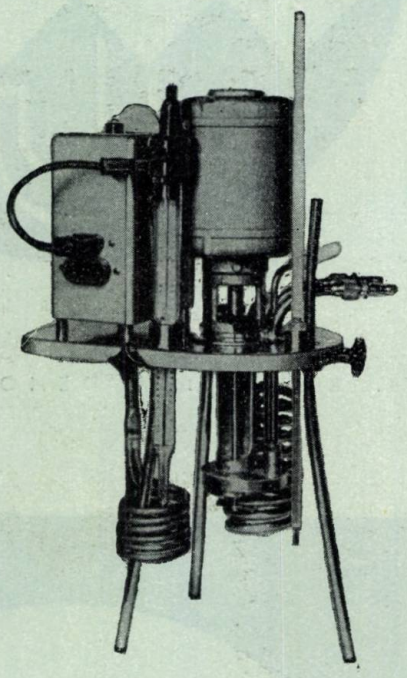
cunoscute — de încredere

APLICAŢII UNIVERSALE
PRECIZIE
ECONOMICITATE

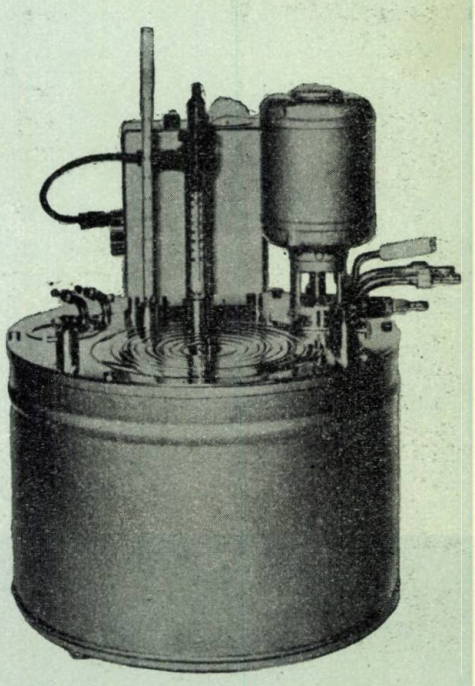
MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN



Viscozimetru rotativ Rheotest



Termostat de imersie tip E 3 E



Ultratermostat tip NBE

Aparate eficace de control, măsurare și temperare pentru știință și cercetare în diverse institute și laboratoare uzinale din toate ramurile industriale, precum și pentru lucrări directe în producție:
Termostate cu recirculație de lichid
Aparate de măsură reologice (viscozimetre, consistometre)
Aparate pentru analiza lubrifianților și carburanților
Aparate generale de laborator

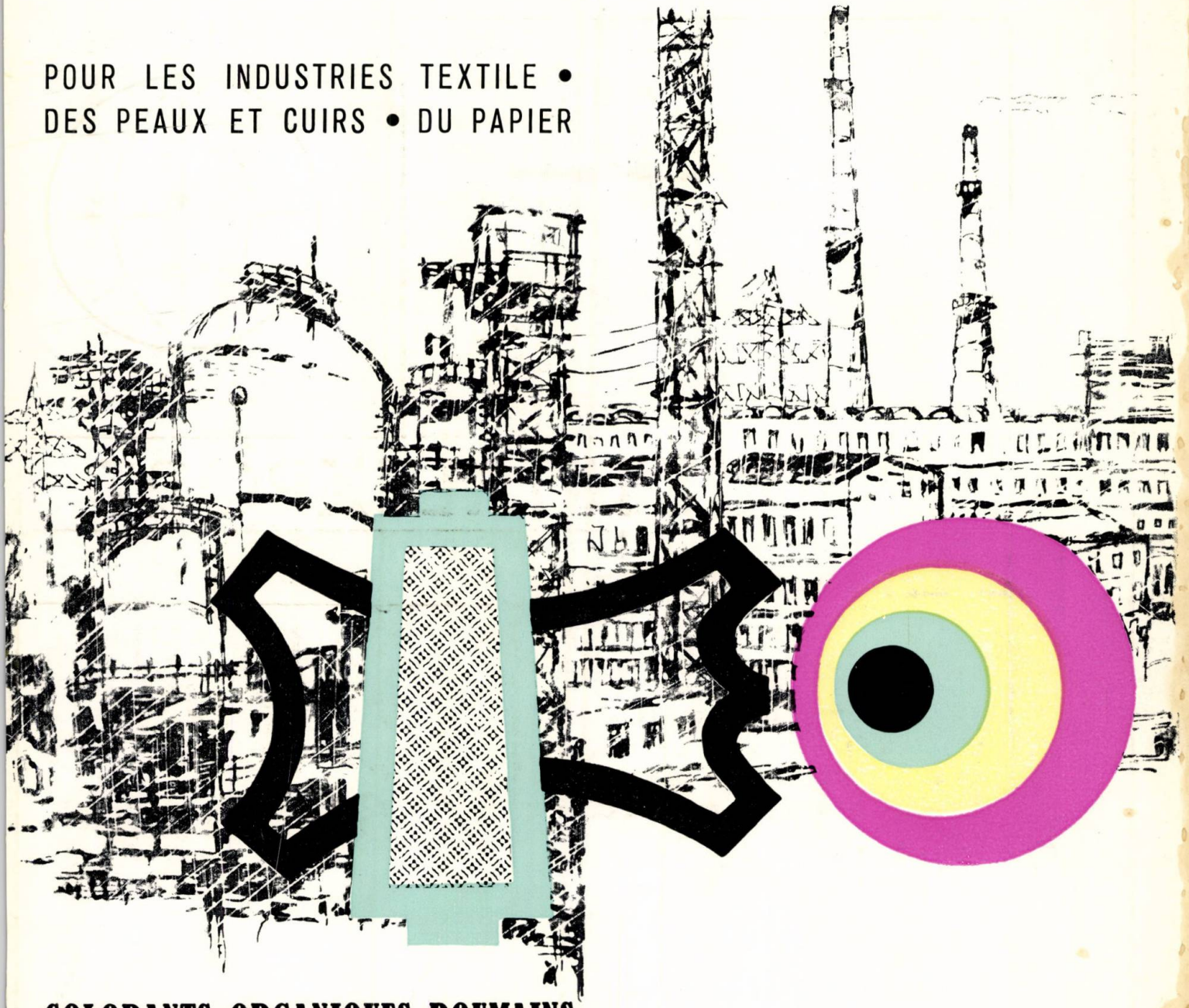
Exportator :

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT
FEINMECHANIK-OPTIK m.b.H.
102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

VEB Prüfgeräte-Werk Medingen

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

POUR LES INDUSTRIES TEXTILE •
DES PEAUX ET CUIRS • DU PAPIER



COLORANTS ORGANIQUES ROUMAINS DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

COLORANTS DIRECTS • COLORANTS DIRECTS DIAZOTABLES • COLORANTS DIRECTS RESISTENTS À LA LUMIÈRE • COLORANTS DE SOUFRE • AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSELS • COLORANTS ACIDES • COLORANTS ACIDES CHROMATABLES • COLORANTS MI-LAINE • COLORANTS BASIQUES • COLORANTS POUR CUIRS • COLORANTS DE DISPERSION • COLORANTS POUR PAPIER • INDULINES • PIGMENTS

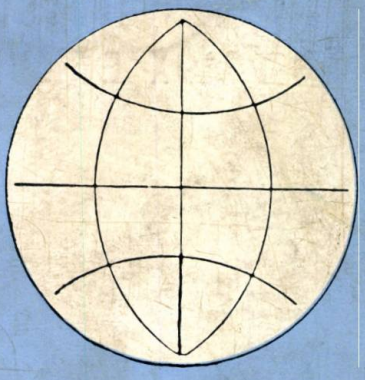
CHIMIMPORT BUCUREST!

Exclusivités de l'exportation:

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE, 10, Bd. Republicii B. P. 525

TÉL.: 16.06.36; TÉLEX: 184 et 185; TELEGR. „CHIMIMPORT" — BUCAREST

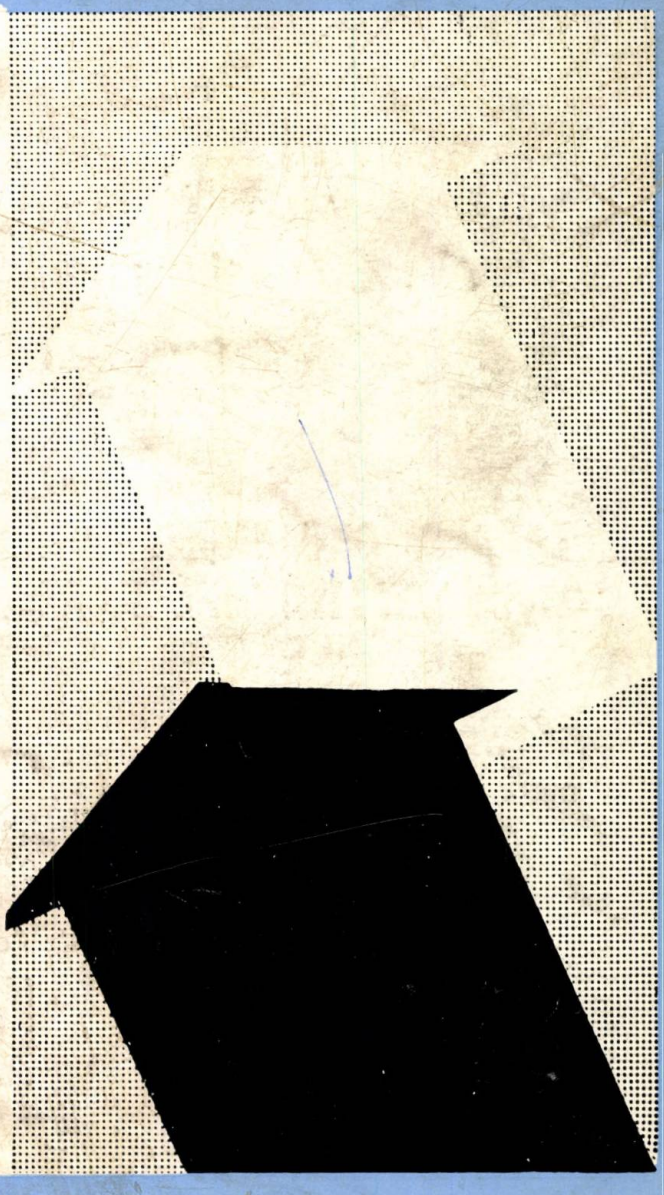


INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

assure grâce aux Instituts et aux Usines spécialisés de Roumanie, la construction de FABRIQUES ET d'INSTALLATIONS CHIMIQUES en effectuant à cet effet:

- les travaux de recherche;
- l'élaboration des projets;
- la livraison d'équipement et d'outillages;
- le montage et la mise en fonction des installations;
- la formation du personnel local d'exploitation



INDUSTRIALEXPORT

2, RUE GABRIEL PÉRI
BUCAREST — ROUMANIE
Téléphone 116 ◇ Telex 214